ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 OCTOBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le samedi 10 décembre 1960, à l'École du Louvre, et non le mardi 13 décembre en la salle des États du Musée, comme il avait été annoncé le 18 juillet.

M. **Maurice Roy**, s'exprime en ces termes :

Le Xe Congrès international de Mécanique appliquée, le premier datant de 1922 et la périodicité étant de quatre ans, s'est tenu du 31 août au 7 septembre 1960 à Stresa (Italie). Il a réuni 1100 participants représentant une quarantaine de nations, et a comporté 200 conférences ou communications, à peu près également réparties, suivant la seule et simple classification adoptée, entre la Mécanique des solides et la Mécanique des fluides.

Les branches les plus modernes de la Mécanique ont donné lieu à d'intéressantes contributions scientifiques, et ce Congrès s'est déroulé avec un vif succès.

La France y a participé par 18 communications et par une nombreuse délégation présidée par le Président même de notre Assemblée, M. Georges Barrillon, et comprenant notamment nos Confrères MM. Joseph Pérès, Georges Darrieus, Kampé de Fériet et René Thiry ainsi que l'auteur de ce compte rendu.

Le Comité international des Congrès a confirmé et accentué, pour le prochain Congrès qui se tiendra à Munich (Allemagne) en 1964, les principes de limitation et de sélection des communications qui ont été introduits cette année. La préparation du Congrès de 1964 appellera, en conséquence, une participation des Comités nationaux encore plus marquée et efficiente pour susciter et pour choisir, sur le plan de chaque nation, les contributions et les auteurs proposés au Comité international.

A l'occasion du Congrès, l'Union internationale de Mécanique théorique et appliquée a tenu son Assemblée générale biennale le 1er septembre à Stresa. Elle a décidé ou confirmé l'organisation, en 1961, d'un Symposium I.U.T.A.M., en France et en collaboration avec I.U.G.G., sur les problèmes fondamentaux de la turbulence en relation avec la Géophysique,

ainsi qu'un autre symposium, éventuellement tenu en U. R. S. S., sur les vibrations non linéaires, puis projeté l'organisation, en 1962, de trois autres symposiums. La nécessité de développer l'effort de l'Union sur le plan de ces colloques internationaux a fait décider un relèvement des cotisations dont l'Académie doit être informée dès maintenant et qui équivaudra à leur doublement environ à partir de 1961.

Enfin, l'Union internationale a renouvelé son Bureau. Le Professeur G. Temple a été élu Président pour 1960-1964, et j'ai été moi-même réélu au poste de Secrétaire général pour la même période.

NOTICES NÉCROLOGIQUES

Notice nécrologique sur CHARLES LAUBRY (1872-1960),

par M. **LÉON BINET.**

MES CHERS CONFRÈRES,

Depuis 1945, date de son entrée à l'Académie des Sciences, on pouvait régulièrement le lundi, quelques minutes avant 15 h, voir arriver **CHARLES LAUBRY.** Il frappait tout de suite par la douceur de son regard et l'amabilité de son accueil; puis il s'en allait vers son fauteuil à la droite de l'estrade, s'asseyant aux côtés de ses amis Georges Guillain et Louis Bazy... et là il s'entretenait avec ceux de ses confrères qui venaient lui demander un conseil médical. Hélas ! notre éminent ami s'est éteint ce mois d'août, dans un petit village de l'Yonne qu'il affectionnait, à Flogny, entouré et de sa famille et de ses élèves préférés : il était âgé de 88 ans. Celui qui était une des figures les plus marquantes du monde médical contemporain laisse une œuvre très considérable et singulièrement originale.

Peut-être pourrait-on en une phrase résumer la vie de Ch. Laubry : il fut un grand, un très grand cardiologue, amoureux surtout de la méthode clinique. L'un des traits les plus caractéristiques peut-être de son admirable enseignement, c'était de considérer le cœur, non comme un organe isolé, mais comme le centre convergent, le plus sensible, le plus frémissant de la personne humaine.

Doté d'une acuité sensorielle hors pair, et qu'il éduquait constamment, Ch. Laubry se livrait tout d'abord à la plus pénétrante analyse des symptômes. Rien ne lui échappait.

C'est alors seulement que, sur les bases bien assurées d'une sémiologie aussi scrupuleuse qu'intransigeante, l'esprit vigoureux et synthétique du

clinicien, situant le cœur malade dans le contexte humain, dressait ses inoubliables fresques cliniques, aussi exactes dans les proportions, que riches des plus fécondes perspectives.

Ainsi, ses recherches se poursuivirent-elles surtout au lit du malade. Certes il eut largement recours à l'exploration radiologique, à l'électrocardiographie, à la phonocardiographie; certes il sut lui-même mettre au point un appareil nouveau destiné à mesurer la pression artérielle (et l'on sait la collaboration qu'il prêta dans ce domaine à son maître Vaquez); mais c'est l'examen des troubles fonctionnels, la recherche de leur génèse, la mise en évidence de la sensibilité, de la neurotonie du patient, qui ont retenu l'attention de Ch. Laubry et c'est grâce à ces investigations qu'il a pu ainsi effectuer une ample et profitable moisson.

Pour lui, et grâce à lui, les rythmes dits de galop traduisent une déficience du myocarde, une hypotonie des ventricules.

Pour lui, les souffles faibles et discrets traduisent une insuffisance du muscle ventriculaire.

Pour lui, l'examen radiologique du cœur est capital, mais il faut, quant à lui, pour faire une œuvre utile, posséder une notion très précise, très rigoureuse de la topographie du cœur et bien savoir que des ombres entourant la silhouette cardiaque sont effectivement le signe d'une perturbation circulatoire.

Les insuffisances fonctionnelles le retiennent longuement et il formule sa conception de la myocardie, due à un trouble interne de la nutrition du muscle cardiaque, trouble qu'il est possible de traiter favorablement quand on en fait le diagnostic.

Véritable innovation dans la pathologie circulatoire, Ch. Laubry consacra un gros traité aux affections congénitales du cœur. Ainsi fut ouverte une voie jusqu'alors inexplorée. Elle devait conduire aux prodigieuses conquêtes de la chirurgie cardiaque dans le traitement de malformations, naguère abandonnées sans remède, à la plus cruelle des désespérances.

Si d'autres cardiologues avaient attribué à l'aortite le syndrome de l'angine de poitrine, Laubry démontre le rôle prépondérant des vaisseaux coronaires et l'on sait le plein accord fait aujourd'hui sur cette théorie; de là, notre confrère passe à l'exploration et à l'explication de l'hypertension et de l'hypotension artérielles.

Un esprit aussi curieux que celui de Laubry se devait d'étudier la circulation dite de retour, c'est-à-dire la circulation veineuse et la circulation pulmonaire qui n'est petite que de nom et dont ses élèves font une étude très poussée et devenue classique.

Par ailleurs soulignons ses travaux sur le cœur sénile et ses recherches consacrées aux crises urinaires ou hématiques, au cours des pyrexies, travaillant dans ce domaine avec Ch. Achard; ne se plaisait-il pas à reven-

diquer l'honneur de se présenter au nombre des ouvriers que notre maître commun avait su choisir ? Son admiration et son attachement pour Achard n'ont jamais connu de fissure.

Élève de Potain, de Vaquez, fondateur de la Société française de Cardiologie, directeur des Archives des maladies du cœur et des vaisseaux, premier titulaire de la chaire de clinique cardiologique de notre Faculté, ancien président de notre Académie nationale de Médecine, Grand Officier de la Légion d'honneur, Charles Laubry laissera dans notre mémoire et dans notre cœur le souvenir d'un très grand médecin de chez nous : généreux, vibrant, amoureux de la médecine, de la clinique, de l'homme et de ses maladies, s'intéressant à toutes les techniques quelles qu'elles soient, aimant profondément ses élèves dont il fut le grand Patron, à la tête d'un grand service, enfin consultant renommé et recherché. Charles Laubry était d'une culture sans limite, s'intéressant aux arts, passionné de littérature et de musique; il gardait aussi fidèlement le goût du terroir et de sa Bourgogne natale où, plusieurs fois par an, il allait reprendre contact avec le décor de sa jeunesse et avec ses amis de là-bas. Son prestige à l'étranger était immense, et, l'élaboration de toute grande carrière cardiologique ne se concevait pas alors, sans un stage de longue durée, auprès de l'illustre cardiologue français. Par un juste retour, il suscita chez ses élèves étrangers, devenus d'éminents chefs d'écoles, une telle reconnaissance affectueuse, qu'il fut élu, après la guerre, Président du premier Congrès mondial de Cardiologie. Parmi ses électeurs les plus déterminés, figuraient son fidèle admirateur et ami, Paul White, le célèbre cardiologue du Président des États-Unis, et son grand élève, Ignacio Chavez, fondateur du remarquable Institut de Mexico (lequel s'honore d'exposer le portrait de Ch. Laubry à la vénération de ses innombrables visiteurs). Ainsi, c'est grâce à l'attrait puissant de la personnalité de notre regretté confrère, que notre Paris d'après-guerre, renfloué dans sa gloire, eut la satisfaction d'accueillir, avec sa noblesse séculaire, l'Élite cardiologique du Monde.

Messieurs, si la Cardiologie en France connaît aujourd'hui un solide et magnifique essor — médical et chirurgical — c'est surtout à Charles Laubry que nous le devons, lui qui a su mettre en honneur la Cardiologie française, dans sa sémiologie et dans sa thérapeutique, cette passionnante science cardiologique, qu'il a aimée avec enthousiasme et servie avec toute la générosité de sa grande âme.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Louis de Broglie** signale la présence de M. **Yoshio Ueno**, Professeur de Physique théorique à l'Université de Hiroshima, Japon. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE,
OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Mesures de la production des mésons* K^+ *par des protons dans les noyaux*, par JACQUES TEIGER (Thèse, Caen).

2° Academia Republicii populare romîne. *V. Babes Opera alese.* Vol. III.

3° id. I. ENESCU. *Insuficienta cardiacă.*

4° id. *Darvinismul și problema evoluției în biologie. Din materialele consfătuirilor din cadrul Academiei R. P. R.*

5° id. Institut de géologie, géophysique et géographie. *Recueil d'études géographiques concernant le territoire de la République populaire roumaine.*

6° id. Societatea științelor medicale. *Conferința natională de fiziologie. Julie 1960. Rezumatele comunicărilor.*

7° Czechoslovak Academy of sciences. Mathematico-physical Section. *International geophysical Year and cooperation in Czechoslovakia* 1957-1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Faible réduction du pouvoir cancérogène par hydrogénation de la molécule d'hydrocarbures; forte réduction dans le cas des benzacridines.* Note de MM. **Antoine Lacassagne**, **Nguyen P. Buu-Hoï**, **François Zajdela** et **Pierre Jacquignon**.

Dans d'anciennes expériences variées, nous avions recherché la possibilité d'un antagonisme de compétition entre différentes substances cancérogènes, chimiquement très voisines. Dans certains cas, la constatation d'un retard dans la production de tumeurs était en faveur d'une protection exercée par les moins actives des molécules; on admit que leur fixation dans les cellules empêchait celle d'un même nombre de molécules plus actives ([1]), ([2]), ([3]).

5.10-dihydro-3.4 : 8.9-dibenzopyrène.

5.8-dihydro-3.4 : 9.10-dibenzopyrène.

1'.2'.3'.4'-tétrahydro-3.4-benzopyrène.

N — CH_3

1'.2'.3'.4' tétrahydro-10-méthyl-1.2 5.6-dibenzacridine.

N — CH_3

1'.2'.3'.4'-tétrahydro-10-méthyl-1.2 : 7.8-dibenzacridine.

Kotin et alias ([4]) ont réalisé des expériences analogues, en utilisant la notion ancienne que les dérivés partiellement hydrogénés d'hydrocarbures polycycliques sont moins cancérogènes que les molécules mères correspon-

dantes. L'injection simultanée d'homologues hydrogénés, soit du 20-méthylcholanthrène (6.7-dihydro- ou 1.2.3.4.11.14-hexa-, ou perhydro-méthylcholanthrène), soit du 1.2.5.6-dibenzanthracène (dihydro-, ou décahydro-, ou perhydro-benzanthracène) a réduit l'efficacité du cancérogène dans le cas des dérivés partiellement hydrogénés, alors que les totalement hydrogénés n'exerçaient pas d'antagonisme.

En prévision d'expériences ultérieures, nous avons été amenés à synthétiser différents dérivés hydrogénés du 3.4-benzopyrène, de dibenzopyrènes et de benzacridines angulaires. Les cinq corps ci-dessus ont été étudiés.

Les trois premiers sont des hydrocarbures, les deux derniers dérivent respectivement de la 10-méthyl-1.2 : 5.6-dibenzacridine et de la 10-méthyl-1.2 : 7.8-dibenzacridine. Comme nous n'avions pas encore publié les résultats obtenus avec ces deux composés, nous profitons de l'occasion pour le faire.

Le pouvoir cancérogène de ces sept corps a été établi d'après leur aptitude à donner des sarcomes par injections sous-cutanées : trois injections à un mois d'intervalle, de 0,6 mg dans 2 ml d'huile d'olive neutralisée et stérilisée (sauf dans l'expérience avec la 10-méthyl-1.2 : 5.6-dibenzacridine, dont les animaux n'ont reçu que deux injections). Toutes les souris appartenaient à la lignée XVIInc/Z de l'Institut du Radium. Les résultats sont fournis dans le tableau.

Substances.	Nombre d'animaux.		Date d'apparition du premier sarcome (jours).	Survivants ultérieurs.	Nombre des sarcomes.	Latence moyenne (jours).	Index selon Ibal.	Index général de cancérogénèse.
1'.2'.3'.4'-tétrahydro-3.4-benzopyrène......	38	23 ♂	150	6	5	190	43	39
		15 ♀	180	11	4	185	39	
5.10-dihydro-3.4 : 8.9-dibenzopyrène........	32	24 ♂	97	7	6	104	96	92
		8 ♀	91	7	7	114	88	
5.8-dihydro-3.4 : 9.10-dibenzopyrène........	14	7 ♂	95	7	7	124	80	81
		7 ♀	83	7	6	104	82	
10-méthyl-1.2 : 5.6-dibenzacridine..........	21	7 ♂	169	5	4	241	33	33
		14 ♀	225	6	4	238	33	
10-méthyl-1.2-tétrahydro-1.2 : 5.6-benzacridine...	66	51 ♂	196	22	3	356	4	4
		15 ♀	–	9	0	–	–	
10-méthyl-1.2 : 7.8-dibenzacridine..........	22	7 ♂	150	7	6	188	45	39
		15 ♀	130	15	8	154	34	
10-méthyl-1.2-tétrahydro-1.2 : 7.8-benzacridine...	95	60 ♂	154	24	4	260	6	6,5
		35 ♀	165	18	4	285	7	

A l'examen de ces résultats, il apparaît :

1° en ce qui concerne le *dérivé tétrahydrogéné du 3.4-benzopyrène*, que contrairement aux observations d'auteurs antérieurs qui lui avaient attribué

un pouvoir cancérogène nul ([5]) ou très faible ([6]), ce corps présente une activité incontestable, bien que nettement inférieure à celle du 3.4-benzopyrène lui-même, utilisé dans les mêmes conditions ([7]);

2° en ce qui concerne les *deux dérivés hydrogénés des dibenzopyrènes* ([8]) que ces subtances sont douées d'une activité sarcomogène puissante, approchant celle du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène ([9]) et du 3.4 : 8.9-dibenzopyrène ([10]);

3° en ce qui concerne les *deux dérivés hydrogénés des benzacridines*, contrairement à ce qui vient d'être signalé, ils sont beaucoup moins cancérogènes que les molécules mères correspondantes, malgré leur toxicité particulièrement élevée. Cette constatation confirme des résultats du même ordre, antérieurement obtenus avec quatre autres dérivés hydrogénés de benzacridines ([11]).

Discussion. — Peut-être faut-il attribuer cette différence de comportement, constatée entre des hydrocarbures hydrogénés et des hétérocycles azotés hydrogénés, à une déshydrogénation enzymatique *in vivo*, plus facile dans le cas des hydrocarbures. On sait, en effet, que l'organisme est capable de déshydrogéner des molécules cycliques hydrogénées, dans le cas d'hormones sexuelles non aromatiques et dans celui de l'acide hexahydrobenzoïque ([12]). La différence constatée entre les hydrocarbures et les dibenzacridines hydrogénés coïncide avec le fait que les molécules du premier type sont moins étrangères à l'organisme que celles du deuxième type.

([1]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et P. Cagniant, *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1944, p. 16.

([2]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et G. Rudali, *Brit. J. exp. Pathol.*, 26, 1945, p. 5.

([3]) A. Lacassagne, *Exposés ann. Bioch. med.*, 8, 1948, p. 83.

([4]) P. Kotin, H. L. Falk, W. Lijinsky et L. Zechtmlister, *Science*, 123, 1956, p. 102.

([5]) O. Schürch et A. Winterstein, *Z. physiol. Chim.*, 236, 1935, p. 79.

([6]) M. J. Shear et A. Perrault, *Amer. J. Cancer*, 36, 1939, p. 211.

([7]) A. Lacassagne, F. Zajdela et N. P. Buu-Hoï, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1312.

([8]) Synthétisés dans notre laboratoire de Chimie par N. P. Buu-Hoï et D. Lavit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1364.

([9]) A. Lacassagne, F. Zajdela, N. P. Buu-Hoï et H. Chalvet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 273.

([10]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1477.

([11]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, R. Daudel et F. Zajdela, *Advances in cancer Res.*, 4, 1956, p. 315.

([12]) C. Mitoma, H. S. Posner et F. Léonard, *Biochim. et Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 156.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Reformatsky sur l'acétyl-1 cyclohexène.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Joseph Neyrolles**.

Le complexe d'addition — produit carbonylé, dérivé énol bromozincique de l'ester — est l'intermédiaire de la réaction de Reformatsky [1], [2]; il possède des exigences stériques, le produit carbonylé devant attaquer l'énol du côté le moins substitué.

Un examen des modèles permettra la construction des complexes cycliques privilégiés qui donneront naissance à des esters-alcools déterminés stériquement. Dans le cas de l'introduction d'un carbone asymétrique il sera possible de faire le choix entre les deux hydroxy-esters prévisibles.

Les résultats de la déshydratation coïncident avec la stéréochimie des esters-alcools déduite du complexe d'addition initial. Bien que la déshydratation par SO_4KH procède sans doute par un mécanisme par ion carbonium il se peut qu'un reste stérique dirige le cours de la déshydratation.

Des données spectrographiques ont établi que dans l'acétyl-1 cyclohexène [3], la conjugaison du carbonyle avec la double liaison était du type *s*-trans [4].

a. Cas du bromacétate d'éthyle. — L'ester-alcool $É_{0,1}$ 105°, n_D^{20} 1,4752, $C_{12}H_{20}O_3$ (calculé %, C 67,89; H 9,50; trouvé %, C 68,02; H 9,60) est déshydraté soit par chauffage 2 h à 130° sur SO_4KH, soit par distillation sur un cristal d'iode.

L'ester éthylénique est rectifié $É_{0,1}$ 100°; $C_{12}H_{18}O_2$ (calculé %, C 74,19; H 9,34; trouvé %, 73,87; H 9,08).

Le spectre infrarouge présente à la fois une bande C = O d'un ester saturé à 5,75 μ et d'un ester éthylénique à 5,82 μ ainsi que les bandes C = C à 6,19 μ. Le spectre ultraviolet possède un λ_{max} 249 mμ, ε 10 900 correspondant au système diénique conjugué avec ester non conjugué et un λ_{max} 270 mμ, ε 7 200 dû à l'ester entièrement conjugué. Des valeurs de ε on peut déduire la proportion de 1/3 d'ester non saturé et 2/3 d'ester saturé [5].

Ce mélange d'esters est saponifié; la cristallisation fractionnée permet de retirer deux acides : l'un F 124°; $C_{10}H_{14}O_2$ (calculé %, C 72,26; H 8,49; trouvé %, C 72,08; H 8,32), λ_{max} 266 mμ, ε 18 500 acide conjugué C = O à 5,92 μ; C = C à 6,22 μ d'égale intensité.

Le deuxième acide est liquide $É_{0,3}$ 110°; $C_{10}H_{14}O_2$ (calculé %, C 72,27; H 8,49; trouvé %, C 72,09; H 8,34), λ_{max} 245 mμ, ε 10 100 acide saturé à 5,87 μ ; C = C faible à 6,22 μ; CH = CH cis à 14,35 μ.

Ce dernier acide est lactonisé aisément par $H—CO_2H$ en un mélange de γ et δ-lactones à carbonyle non conjugué, $C_{10}H_{14}O_2$ (calculé %, C 72,26;

H 8,49; trouvé %, C 72,12; H 8,34). γ-lactone à 5,60 μ, δ-lactone à 5,77 μ. La chromatographie sur alumine neutre permet de scinder ces deux lactones qui se présentent dans la proportion de 65 % de δ et 35 % de γ.

L'acide conjugué F 124° traité par H—CO_2H donne 10 % de lactones α, β-éthyléniques; $C_{10}H_{14}O_2$ (calculé %, C 72,26; H 8,49; trouvé %, C 72,09; H 8,38), λ_{max} 216 mμ, ε 11 800, γ-lactone saturée 5,64 μ; δ-lactone insaturée 5,74 μ. Les 90 % de l'acide sont impossibles à lactoniser et doivent posséder la structure trans.

La construction des modèles montre que le complexe d'addition intermédiaire peut conduire à un alcool-ester dont la déshydratation se fait principalement suivant un processus de transposition allylique se formant peut-être également à partir des mêmes formes de libre rotation qui conduisent aux acides conjugués cis et trans.

b. Cas de l'α-bromopropionate d'éthyle. — L'ester-alcool $É_{0,5}$ 110°; $C_{13}H_{22}O_3$ (calculé %, C 68,99; H 9,80; trouvé %, C 68,86; H 9,71) est déshydraté par chauffage avec SO_4KH. Le produit de déshydratation est constitué par un mélange de 1/3 de lactone α, β-éthylénique 5,68 μ, λ_{max} 219 mμ, ε 4 600 et de 2/3 d'ester diénique à carbonyle non conjugué, 5,78 μ, λ_{max} 246 mμ, ε 11 000. Ce mélange est scindé par saponification, la lactone F 74° étant retrouvée inchangée; $C_{11}H_{16}O_2$ (calculé %, C 73,30; H 8,95; trouvé %, C 73,18; H 8,99), λ_{max} 218 mμ, ε 13 800 pour une lactone α, β-éthylénique 5,68 μ).

L'acide $C_{11}H_{16}O_2$ (calculé %, C 73,30; H 8,95; trouvé %, C 73,14; H 8,97) présente les caractéristiques d'un diène conjugué à fonction acide saturé, correspondant ainsi à une forme rétro formée au cours d'un processus de transposition allylique λ_{max} 246 mμ, ε 11 200. Par traitement à l'acide formique cet acide est lactonisé en un mélange de γ et δ-lactones à carbonyle non conjugué. Ces deux lactones, qui se forment dans des proportions équivalentes, pouvant être scindées par chromatographie sur alumine neutre : γ-lactone F 65°, 5,63 μ; δ-lactone 5,80 μ. La forme

énolique de l'ester bromozincique doit encore être prise en considération; les exigences de l'acétyl-1 cyclohexène lui-même et son addition du côté le moins substitué de l'énol-zincique de l'α-bromopropionate d'éthyle, entraîne la formation d'un complexe d'addition privilégié.

Le fait que les produits α, β-éthyléniques sont de structure cis, contribue à éliminer la structure opposée du complexe d'addition. La formation des composés à carbonyle non conjugué λ_{max} 240 mμ s'explique comme précédemment par une compétition de la déshydratation allylique avec le processus de trans-élimination ou par l'existence d'isomères de rotation où seule l'élimination allylique est possible.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) ZIMMEMANN et TRASELER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1920.
(2) MELVIN et NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2131.
(3) EARL ROYALS et HENDRY, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 1147.
(4) BRAUDE, JONES, SONDHEIMER et TOOGOOD, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 607.
(5) BRAUDE, JONES, KOCH, RICHARDSON, SONDHEIMER et TOOGOOD, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1890.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Les éléments libres des groupes libres.*

Note de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Un élément d'un groupe libre est dit *libre* s'il fait partie d'un système d'éléments générateurs libres du groupe. Le but de la présente Note est d'établir la condition nécessaire et suffisante pour qu'un élément d'un groupe libre de rang quelconque soit libre.

Soit G un groupe multiplicatif libre engendré par un ensemble $A = \{a_\alpha\}$ d'éléments générateurs libres, l'ensemble A pouvant être fini ou infini de puissance quelconque.

Proposition 1. — *Quel que soit le sous-groupe propre $G^\star$ du groupe libre G, tout élément libre de G qui fait partie de $G^\star$ est aussi un élément libre de $G^\star$.*

Démonstration. — Soit b un élément libre de G qui $\in G^\star$ et soit B un système de générateurs libres de G qui contient b. On sait que G est le produit du groupe cyclique (b) engendré par b et du groupe G_1 engendré par les éléments de l'ensemble $B - \{b\}$. Donc, d'après le théorème de Kurosh (1) relatif aux sous-groupes d'un produit libre, le sous-groupe $G^\star$, pour autant qu'il n'est pas cyclique, est le produit libre du groupe cyclique (b) par un groupe libre G_1. $G^\star$, en tant que sous-groupe propre d'un groupe libre, est lui-même un groupe libre et l'on obtient, comme on sait, un système de générateurs libres de $G^\star$ en faisant la réunion d'un système quelconque de générateurs libres du groupe (b) avec un système arbitraire de générateurs libres de $G_1^\star$. Il existe donc des systèmes de générateurs libres du groupe $G^\star$ dont fait partie l'élément b qui est donc bien un élément libre de $G^\star$. Et si le groupe $G^\star$ est cyclique, en vertu du même théorème de Kurosh, on a nécessairement $G^\star = (b)$ et par suite le groupe $G^\star$ est engendré par l'élément b qui est un générateur libre de ce sous-groupe.

Proposition 2. — *Quel que soit le sous-groupe $G^\star$ du groupe libre G, engendré par un sous-ensemble propre $A^\star$ de A et quel que soit l'élément libre de $G^\star$, cet élément est aussi un élément libre de G.*

Démonstration. — Soit b un élément libre de $G^\star$ et soit $B^\star$ un système de générateurs libres de $G^\star$ dont fait partie b. Le groupe libre G étant le produit libre du groupe libre G_1 engendré par l'ensemble des générateurs libres $A - A^\star$ et de $G^\star$, l'ensemble $[a - A^\star] \cup B^\star$ est un système de générateurs libres de G, qui contient l'élément b. Donc b est bien un élément libre de G.

C. Q. F. D.

Si $G^\star$ est un groupe libre engendré par un système fini :

1° $a_1, \ldots, a_k$ de générateurs libres, on obtient, comme on sait, un nouveau système de générateurs libres de $G^\star$ en effectuant l'une ou l'autre des deux opérations suivantes : *a.* en remplaçant dans 1° un élément quelconque a_i par son inverse; *b.* en remplaçant dans le système 1° un élément quelconque a_i par le produit ha_i ou par $a_i h$, h désignant un élément quelconque de $G^\star$ qui s'obtient par composition finie d'éléments du système 1°, autres que a_i. Un système $b_1, \ldots, b_k$ de générateurs libres de $G^\star$ est dit *admis* (²) par rapport au système 1° s'il peut se déduire du système 1° par un nombre fini d'opérations des types *a* et *b*.

Proposition 3. — *Soit b un élément quelconque du groupe libre G engendré par l'ensemble A de ses générateurs libres. Soit : 2° $a^{i_1}, \ldots, a^{i_r}$ la représentation réduite de b par une composition finie d'éléments de A et soient : 3° $a_1, a_2, \ldots, a_k$ les éléments distincts, en nombre fini $k \geq 1$, de A qui figurent dans la composition 2° qui, comme on sait, est unique. La condition nécessaire et suffisante pour que l'élément b soit un élément libre du groupe G est qu'il fasse partie d'un système admis par rapport à 3° de générateurs libres du groupe libre $G^\star$ engendré par les éléments 3°.*

Démonstration. — Il découle du théorème de Grouchko (³) que si un groupe libre $G^\star$ est engendré par un système fini 3° de générateurs libres, tout système de générateurs libres de $G^\star$ est admis par rapport à 3°.

La condition est nécessaire. En effet, soit b un élément libre de G. Comme il fait partie de $G^\star$, d'après la proposition 1, b est aussi un élément libre de $G^\star$. Il fait donc partie d'un système $b_1, \ldots, b_k$ de générateurs libres de $G^\star$ et, d'après le théorème de Grouchko, ce système est admis par rapport au système 3°. La condition énoncée est donc bien nécessaire.

La condition est suffisante. En effet, supposons qu'elle soit satisfaite et que b fasse partie d'un système de générateurs libres : 4° $b_1, \ldots, b_k$ admis par rapport à 3°. Mais alors b est aussi un élément libre du groupe G, d'après la proposition 2. C. Q. F. D.

Rappelons que si un groupe libre G est engendré par un nombre fini k de générateurs libres, tout système de k générateurs de G est formé d'éléments libres de G (⁴).

Proposition 4. — *Soit G un groupe multiplicatif non cyclique libre engendré par un ensemble A d'éléments libres. Soit k un entier ≥ 2 et soient $a_1, \ldots, a_k$, k éléments quelconques de A. Alors l'élément b_1 de G défini par la composition (non réduite) suivante des éléments $a_1, \ldots, a_k$:*

$$\left[a_1 (a_2 a_1^{r_2^1})^{r_2^2} (a_3 a_2^{r_3^2} a_1^{r_3^1})^{r_3^3} \ldots (a_k a_{k-1}^{r_k^{k-1}} a_{k-2}^{r_k^{k-2}} \ldots a_1^{r_k^1})^{r_k^k}\right]^{r_1^1} a_k a_{k-1}^{r_k^{k-1}} a_{k-2}^{r_k^{k-2}} \ldots a_1^{r_k^1},$$

où $r_i^1, r_i^2, \ldots, r_i^i$ $(i = 1, 2, \ldots, k)$ sont des entiers quelconques, est un élément libre du groupe G.

Démonstration. — Associons à b_1 les $k-1$ éléments $b_2, \ldots, b_k$ de G définis par les compositions (non réduites) suivantes des éléments $a_1, \ldots, a_k$:

$$a_1 (a_2 a_1^{r'^1_2})^{r'^2_2} (a_3 a_2^{r'^2_3} a_1^{r'^1_3})^{r'^3_3} \ldots (a_k a_{k-1}^{r'^{k-1}_k} a_{k-2}^{r'^{k-2}_k} \ldots a_1^{r'^1_k})^{r'^k_k},$$
$$a_{k-1} a_{k-2}^{r'^{k-2}_{k-1}} \ldots a_1^{r'^1_{k-1}},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$a_2 a_1^{r'^1_2}.$$

On voit sans peine que les k éléments $b_1, \ldots, b_k$ forment un système admis par rapport au système $a_1, \ldots, a_k$ de générateurs libres du groupe libre $A^\star$ engendré par ce dernier système. Donc, d'après la proposition 3, b_1 est bien un élément libre de G. C. Q. F. D.

(*) Séance du 26 septembre 1960.
(1) A. G. Kurosh, *Théorie des groupes* (en russe), 2e éd., p. 212 et suiv.
(2) *Ibid.*, p. 253.
(3) *Ibid.*, p. 253 et suiv.
(4) *Ibid.*, p. 254.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Une propriété de la classe caractéristique d'un fibré principal.* Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Paul Montel.

Tous les ensembles simpliciaux X considérés ici sont munis d'un point-base, les groupes d'homotopie et les fibres-types dans les fibrés sont tous pris par rapport à ce point distingué. On désigne par ${}^{(n)}X$ le $n^{\text{ième}}$ squelette de X, et $X^{[n]}$ la fibre de son $n^{\text{ième}}$ système de Postnikov ([4]). Toutes les homologies sont à coefficients dans un anneau principal Λ.

On sait qu'un fibré principal E de base B et de groupe structural G tel que

$$(1) \qquad \pi_i(G) = 0 \quad \text{pour} \quad i < n$$

possède une classe caractéristique

$$\xi_E \in H^{n+1}(B, H_n(G)).$$

On peut la définir de la manière suivante : soit

$$f^*: \quad H^{n+1}(\overline{W}(G), H_n(G)) \to H^{n+1}(B, H_n(G))$$

le morphisme défini par une application f de B dans le classifiant $\overline{W}(G)$ de G qui induit le fibré principal associé à E. Et désignons par

$$\xi_0 \in H^{n+1}(\overline{W}(G), H_n(G))$$

la classe dont l'image par l'isomorphisme de la transgression

$$H^{n+1}(\overline{W}(G), H_n(G)) \cong H^n(G, H_n(G))$$

est égale à l'unique élément de $H^n(G, H_n(G))$ qui correspond à l'application identique de $H_n(G)$ par le théorème des coefficients universels. Alors on pose

$$\xi_E = f^*(\xi_0).$$

Rappelons que si A est une algèbre graduée sur l'anneau Λ, alors

$$H^*(X, A) = \sum_{p,r} H^p(X, A_r)$$

désigne l'algèbre bigraduée dont la multiplication est définie par l'application composée

$$H^p(X, A_r) \otimes H^q(X, A_s) \xrightarrow{\cup} H^{p+q}(X, A_r \otimes A_s) \xrightarrow{(-1)^{q-r}} H^{p+q}(X, A_{r+s}),$$

où $\cup$ désigne le « cup-produit » ordinaire.

Maintenant considérons le cas où A est égale à l'algèbre de Pontrjagin d'un groupe simplicial G; alors on a :

Théorème 1. — *Si un fibré principal* E *de groupe* G *satisfait à* (1), *le carré de sa classe caractéristique* ξ_E *est nul dans l'algèbre bigraduée* $H^*(B, H_*(G))$.

On démontre d'abord cette assertion dans le cas où le $n^{\text{ième}}$ squelette de G est réduit au point-base, en se servant du théorème de Brown [1], [3]. Ensuite le cas général s'en déduit à l'aide des propositions [2] suivantes :

Proposition 1. — *Soit* E *un fibré dont le groupe structural* G *vérifie* $\pi_i(G) = \theta$, $i < n$; *alors le fibré induit par* E *sur le* $n^{\text{ième}}$ *squelette* ${}^{(n)}B$ *de la base est trivial.*

Proposition 2. — *Pour qu'un fibré* E *de groupe structural* G *soit trivial au-dessus de* ${}^{(n)}B$, *il faut et il suffit que le fibré principal associé à* E *soit obtenu par agrandissement du groupe structural à partir d'un fibré de groupe* $G^{[n-1]}$.

Corollaire de la proposition 2. — *Pour tout fibré* E, *trivial au-dessus de* ${}^{(n)}B$, *on a* $\eta^2 = 0$, *chaque fois que la classe* η *est l'image de la classe caractéristique d'un fibré de groupe* $G^{[n-1]}$ *obtenu par restriction du groupe structural de* E.

Soit Λ un groupe abélien, et soit $H_*(\Lambda, n)$ l'homologie à coefficients entiers de $K(\Lambda, n)$. Identifiant Λ à $H_n(\Lambda, n)$, la multiplication de l'algèbre $H_*(\Lambda, n)$ induit une application

$$\Lambda \otimes \Lambda \to H_{2n}(\Lambda, n). \tag{2}$$

Théorème 2. — *Pour tout* $\xi \in H^{n+1}(X; \Lambda)$, *l'élément de* $H^{2n+2}(X, H_{2n}(\Lambda, n))$, *cup-carré de* ξ *pour l'application* (2), *est nul.*

En effet, il existe un fibré principal de base X, de groupe $K(\Lambda, n)$, dont ξ est la classe caractéristique. On applique le théorème 1.

(1) E. H. Brown, *Ann. Math.*, 69, 1959, p. 223-246.
(2) H. Cartan, *Séminaire*, 1956-1957, exp. 4, proposition 6.
(3) V. K. A. M. Gugenheim, *Illinois J. Math.*, 4, n° 2, 1960.
(4) J. C. Moore, *Notes on Homotopy Theory*, Princeton University Press, 1956.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'ordre moyen de quelques fonctions arithmétiques.* Note de MM. **Komaravolu Chandrasekharan** et **Raghavan Narasimhan**, présentée par M. Paul Montel.

Soit

(1) $$D(x) = \sum_{n \leq x} d(n) = x \log x + (2\gamma - 1)x + \Delta(x),$$

où $d(n)$ désigne le nombre des diviseurs de l'entier n. Hardy a démontré que

(2) $$\Delta(x) = \Omega_{+}\left(x^{\frac{1}{4}} \log^{\frac{1}{4}} x \log \log x\right),$$

(3) $$\Delta(x) = \Omega\left(x^{\frac{1}{4}}\right).$$

Plus tard, Ingham a démontré [1] un résultat plus fort que (3), c'est-à-dire que

(4) $$\liminf_{x \to \infty} \frac{\Delta(x)}{x^{\frac{1}{4}}} = -\infty.$$

La méthode d'Ingham a été récemment généralisée par nous [2] à une classe de fonctions arithmétiques dont les « fonctions génératrices » sont des séries de Dirichlet satisfaisant à une équation fonctionnelle de Hecke du type

(5) $$\Gamma(s)\varphi(s) = \Gamma(\delta - s)\psi(\delta - s)$$

définie pour s complexe et δ réel suivant Bochner [3]. La fonction génératrice de la « fonction-diviseur » est

$$\zeta^2(s) = \sum_{n=1}^{\infty} d(n) n^{-s},$$

qui se trouve comme une solution de l'équation

(6) $$\Gamma^2\left(\frac{1}{2}s\right)\varphi(s) = \Gamma^2\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}s\right)\psi(1 - s)$$

et non pas de (5). Parmi les autres solutions de (6) se trouvent les fonctions ζ des corps quadratiques réels. Si $\mathfrak{K}$ est un corps quadratique réel du discriminant $d > 0$ et $\mathfrak{C}$ une classe d'idéaux dans $\mathfrak{K}$, la fonction ζ de $\mathfrak{C}$ est

(7) $$\zeta_{\mathfrak{K}}(s, \mathfrak{C}) = \sum_{\mathfrak{a} \in \mathfrak{C}} (N\mathfrak{a})^{-s},$$

où $\mathfrak{a}$ parcourt tous les idéaux entiers non nuls dans $\mathfrak{C}$ et celle-ci satisfait à l'équation

(8) $$\left(\frac{\pi}{\sqrt{d}}\right)^{-s} \Gamma^2\left(\frac{1}{2}s\right) \zeta_{\mathfrak{K}}(s, \mathfrak{C}) = \left(\frac{\pi}{\sqrt{d}}\right)^{s-1} \Gamma^2\left(\frac{1-s}{2}\right) \zeta_{\mathfrak{K}}(1 - s, \tilde{\mathfrak{C}}),$$

où $\tilde{\mathfrak{C}}$ désigne la classe complémentaire. Si l'on écrit

$$\zeta_{\mathfrak{K}}(s, \mathfrak{C}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n n^{-s},$$

où a_n désigne le nombre des idéaux entiers dans la classe $\mathfrak{C}$ avec la norme n, on sait que ([4])

$$\sum_{n \leq x} a_n = \frac{2 \log \varepsilon}{\sqrt{d}} x + \mathrm{E}(x),$$

où $\varepsilon > 1$ est « l'unité fondamentale » du corps $\mathfrak{K}$, et

$$\mathrm{E}(x) = \mathrm{O}\left(x^{\frac{1}{3}}\right), \qquad \mathrm{E}(x) = \Omega\left(x^{\frac{1}{4}-\eta}\right) \tag{9}$$

pour tout $\eta > 0$. Nous démontrons que

$$\limsup_{x \to \infty} \frac{\mathrm{E}(x)}{x^{\frac{1}{4}}} = +\infty, \qquad \liminf_{x \to \infty} \frac{\mathrm{E}(x)}{x^{\frac{1}{4}}} = -\infty. \tag{10}$$

Les relations (10) et (4) deviennent toutes les deux des cas particuliers des théorèmes suivants sur l'ordre moyen des coefficients des séries de Dirichlet qui sont solutions de l'équation (6).

Théorème I. — *Soit* $\varphi(s) = \sum_{1}^{\infty} a_n \lambda_n^{-s}$, $\psi(s) = \sum_{1}^{\infty} b_n \mu_n^{-s}$ *une solution de l'équation* (6). *Supposons que la suite* $\{\lambda_n\}$ *contienne une partie* $\{\lambda_{n_k}\}$ *telle que* $\lambda_n^{1/2}$ *puisse être représenté comme une combinaison linéaire des nombres* $\{\lambda_{n_k}^{1/2}\}$ *avec coefficients* ± 1 *sauf pour le cas* $\lambda_n^{1/2} = \pm \lambda_{n_r}^{1/2}$ *pour un certain* r, *où* $\lambda_n^{1/2}$ *ne possède aucune autre représentation. Supposons en plus que*

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{|\operatorname{Re} b_{n_k}|}{\mu_{n_k}^{\frac{1}{2}\rho + \frac{3}{4}}} = +\infty, \tag{11}$$

où ρ *est un entier positif ou nul. On a alors*

$$\overline{\underline{\lim}} \frac{\operatorname{Re}\left[\mathrm{A}_\lambda^\rho(x) - \mathrm{Q}_\rho(x)\right]}{x^{\frac{1}{2}\rho + \frac{1}{4}}} = \pm \infty, \tag{12}$$

où

$$\mathrm{A}_\lambda^\rho(x) = \frac{1}{\Gamma(\rho + 1)} \sum_{\lambda_n \leq x} a_n (x - \lambda_n)^\rho$$

et

$$\mathrm{Q}_\rho(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{C}_\rho} \frac{\Gamma(s)\varphi(s)}{\Gamma(s + \rho + 1)} x^{s+\rho} \, ds.$$

où $\mathcal{C}_\rho$ *est une courbe contenant dans son intérieur les singularités de l'intégrande.*

THÉORÈME II. — *Soit* ρ *un entier positif ou zéro. Si* $\operatorname{Re}(b_n) \neq 0$ *pour au moins une valeur de n, on a*

$$\operatorname{Re}[\Lambda_\lambda^\rho(x) - Q_\rho(x)] = \Omega_\pm\left(x^{\frac{1}{2}\rho+\frac{1}{4}}\right).$$

Si $\operatorname{Im} b_n \neq 0$ *pour au moins une valeur de n, on a*

$$\operatorname{Im}[\Lambda_\lambda^\rho(x) - Q_\rho(x)] = \Omega_\pm\left(x^{\frac{1}{2}\rho+\frac{1}{4}}\right).$$

La quantité $(1/2)\rho + 1/4$ *est « la meilleure possible » pour* ρ *assez grand, dans le sens que pour un tel* ρ *on a*

$$\Lambda_\lambda^\rho(x) - Q_\rho(x) = O\left(x^{\frac{1}{2}\rho+\frac{1}{4}}\right).$$

La démonstration des théorèmes I et II est basée sur l'identité suivante, que nous démontrons comme conséquence de l'équation (6) :

$$(13) \qquad \Lambda_\lambda^\rho(x) = Q_\rho(x) - 2^{-\rho} x^{\frac{1}{2}(1+\rho)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{\mu_n^{\frac{1}{2}(\rho+1)}} F_{1+\rho}\left\{4(\mu_n x)^{\frac{1}{2}}\right\},$$

où $x > 0$, ρ est un entier, $\rho \geq 2\beta - 3/2$, où β possède la propriété que $\sum |b_n| \mu_n^{-\beta} < \infty$ et

$$F_n(x) = [illegible]\, Y_n(x) [illegible]\, 2 [illegible]\, \pi^{-1} K_n(x).$$

Y_n et K_n sont les fonctions de Bessel.

(1) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 131-138.

(2) *Hecke's Functional Equation and the Average Order of Arithmetical Functions* (sous presse).

(3) *Ann. Math.*, 53, 1951, p. 332-363.

(4) E. LANDAU, *Einführung in die Elementare und analytische Theorie der algebraischen Zahlen und der Ideale*, Chelsea, 1949, p. 135 et 139.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Invariants différentiels d'un tenseur asymétrique du second ordre à quatre dimensions.* Note (*) de M. **Jacques Romain**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Nous donnons des expressions explicites des 24 invariants différentiels indépendants du premier ordre d'un tenseur asymétrique du second ordre à quatre dimensions.

Dans une Note précédente [1] nous avons déterminé le nombre des invariants différentiels d'ordre quelconque d'un tenseur asymétrique réel d'ordre 2, et nous avons donné une première indication de leur structure. Nous explicitons ici les invariants différentiels du premier ordre (c'est-à-dire fonctions des composantes du tenseur et de leurs dérivées partielles premières par rapport aux coordonnées) d'un tel tenseur dans un espace à quatre dimensions. Ces invariants sont au nombre de 24 indépendants.

Les notations sont celles de la Note précédente. Nous utiliserons aussi la densité et la capacité tensorielles de permutation ε^{pqrs} et ε_{pqrs} complètement antisymétriques, de composantes 0 et ± 1. Nous emploierons les notations usuelles pour désigner les indices tensoriels élevés à l'aide des γ^{ij}, exception faite pour les

$$\Phi^{ij} = \frac{1}{2}\gamma^{-\frac{1}{2}}\varepsilon^{ijkh}\varphi_{kh}$$

(définition choisie de façon à rester valable que φ soit nul ou non), et nous placerons entre parenthèses les indices élevés à l'aide des Φ^{ij} :

$$U_{..}{}^{i}{}_{..} = \gamma^{ij} U_{..j..}, \qquad U_{..}{}^{(i)}{}_{..} = \Phi^{ij} U_{..j}\ .$$

Enfin nous définirons les deux tenseurs indépendants

$$A_{hijk} = \gamma^{pq}\varphi_{hi:p}\varphi_{jk:q}, \qquad B_{hijk} = \Phi^{pq}\varphi_{hi:p}\varphi_{jk:q},$$

en fonction desquels les invariants cherchés peuvent être exprimés. Le premier fournira 15 invariants indépendants, le second 9.

Nous supposons dans cette Note le déterminant γ non nul.

1. *Les* 15 *invariants indépendants du tenseur* A_{hijk}. — Formons l'invariant

$$I_1 = \gamma^{-\frac{1}{2}}\varepsilon^{pqrs}A_{pqrs},$$

et définissons le nouveau tenseur

$$A'_{hijk} = A_{hijk} - \frac{1}{24}\sqrt{\gamma}\,\varepsilon_{hijk}I_1.$$

Ce tenseur a les mêmes propriétés de symétrie que le tenseur de Riemann-Christoffel R_{hijk} d'un espace riemannien ; comme lui il a, dans l'espace à quatre dimensions, 20 composantes indépendantes et donne lieu à 14 invariants indépendants. On peut lui appliquer immédiatement les

résultats obtenus par MM. Géhéniau et Debever [2], [3], [4], qui ont fourni trois expressions différentes d'un système de 14 invariants indépendants du tenseur R_{hijk} à quatre dimensions; il conviendra d'y ajouter l'invariant indépendant I_1 défini ci-dessus. Nous nous bornons ici à donner une forme d'un système de 15 invariants indépendants.

En posant

$$\gamma_{hijk} = \gamma_{hj}\gamma_{ik} - \gamma_{hk}\gamma_{ij}, \qquad A_{ij} = A^{k}{}_{ijk} = A^{k}{}_{ijk}, \qquad A = A^{i}{}_{i},$$

$$\delta^{jk}_{hi} = \delta^{j}_{h}\delta^{k}_{i} - \delta^{k}_{h}\delta^{j}_{i}, \qquad C_{hijk} = A'_{hijk} + \frac{A}{12}\gamma_{hijk},$$

$$C_{ij} = C^{k}{}_{ijk} = A_{ij} - \frac{A}{4}\gamma_{ij}, \qquad C^{*}_{hijk} = \frac{\gamma}{4}\varepsilon_{hipq}\varepsilon_{jkrs}C^{pqrs},$$

$$D_{hijk} = \frac{1}{2}(C_{hijk} + C^{*}_{hijk}), \qquad E_{hijk} = \frac{1}{2}(C_{hijk} - C^{*}_{hijk}),$$

$$\bar{D}_{hijk} = \frac{1}{2}\sqrt{\gamma}\,D_{hi}{}^{pq}\varepsilon_{jkpq}, \qquad \bar{E}_{hijk} = \frac{1}{2}\sqrt{\gamma}\,E_{hi}{}^{pq}\varepsilon_{jkpq},$$

$$D^{+}_{hijk} = \frac{1}{2}(D_{hijk} + \bar{D}_{hijk}), \qquad D^{-}_{hijk} = \frac{1}{2}(D_{hijk} - \bar{D}_{hijk}),$$

$$E^{+}_{hijk} = \frac{1}{2}(E_{hijk} + \bar{E}_{hijk}), \qquad E^{-}_{hijk} = \frac{1}{2}(E_{hijk} - \bar{E}_{hijk}),$$

un système de 15 invariants indépendants peut s'écrire comme suit :

I_1, [illegible] A, $I_3 = C_i{}^j C_j{}^i$, $I_4 = C_i{}^j C_j{}^k C_k{}^i$,

[illegible] $= C_i^j C_j$ [illegible] C [illegible], I [illegible] $D_{hi}{}^{jk} D_{jk}{}^{hi}$, $I_7 = D^{-}_{hi}{}^{jk} D_{jk}{}^{hi}$,

I_8 [illegible], $I_9 = D^{-}_{hi}{}^{jk} D_{jk}{}^{pq} D_{pq}{}^{hi}$,

I_{10} [illegible], $I_{11} = E_{hi}{}^{jk} D_{jk}{}^{pq} E_{pq}{}^{hi}$,

I_{12} [illegible], $I_{13} = E_{hi}{}^{rt} E_{rt}{}^{pq} D_{pq}{}^{mn} E_{mn}{}^{st} E_{st}{}^{hi}$,

$I_{14} = E^{-}_{hi}{}^{jk} D_{jk}{}^{pq} D_{pq}{}^{mn} E_{mn}{}^{hi}$; $I_{15} = E^{-}_{hi}{}^{jk} D_{jk}{}^{pq} D_{pq}{}^{mn} E_{mn}{}^{hi}$.

2. *Les 9 invariants indépendants du tenseur* B_{hijk}. — Le tenseur B_{hijk} a 15 composantes indépendantes, car il jouit des propriétés d'antisymétrie

$$B_{hijk} = -B_{ihjk} = -B_{hikj} = -B_{jkhi}.$$

Posons

$$B^{*}_{hijk} = \frac{\gamma}{4}\varepsilon_{hipq}\varepsilon_{jkrs}B^{(pqrs)}, \qquad a = \left(\frac{\varphi}{\gamma}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$H_{hijk} = \frac{1}{2}\left(a B_{hijk} + \frac{1}{a}B^{*}_{hijk}\right), \qquad J_{hijk} = \frac{1}{2}\left(a B_{hijk} - \frac{1}{a}a B^{*}_{hijk}\right)$$

(ces deux dernières relations restant valables par passage à la limite dans le cas $\varphi = 0$);

$$B_{ij} = B^{(k)}{}_{ijk}, \qquad L_{jk} = \frac{1}{2}\Phi^{hi}B_{hijk}.$$

Les identités

$$H_{hijk} \equiv \frac{1}{2}(\varphi_{hj}B_{ik} + \varphi_{ik}B_{hj} - \varphi_{hk}B_{ij} - \varphi_{ij}B_{hk}),$$

$$J_{hijk} \equiv \frac{1}{2}(\varphi_{hi}L_{jk} - \varphi_{jk}L_{hi})$$

expriment les tenseurs H_{hijk} et J_{hijk} en fonction des tenseurs du second ordre B_{ij}, L_{ij}. Les invariants indépendants cherchés peuvent donc s'exprimer en fonction de ces derniers tenseurs. Une expression en est

$$I_{16} = B = \gamma^{ij} B_{ij}, \qquad I_{17} = \delta^{jk}_{hi} B^h{}_j B^i{}_k, \qquad I_{18} = \gamma_{ij} (B)^{ij},$$

$$I_{19} = \text{dét}\, B^i{}_j = \frac{1}{\gamma}\, \text{dét}\, B_{ij}, \qquad I_{20} = \text{dét}\, L^i{}_j = \left(\frac{1}{8} \gamma^{-\frac{1}{2}} \varepsilon^{hijk} L_{hi} L_{jk} \right)^2,$$

$$I_{21} = \gamma^{hi} \gamma^{jk} L_{hj} L_{ik}, \qquad I_{22} = B^{ij} B^{hk} L_{ih} L_{jk},$$

$$I_{23} = B^{ih} B_h{}^j B^{km} B_m{}^n L_{ik} L_{jn}, \qquad I_{24} = B^{ih} B_h{}^m B_m{}^j B^{kn} B_n{}^p B_p{}^q L_{ik} L_{jq}.$$

où $(B)^{ij}$ désigne les mineurs normés du déterminant des B_{ij}.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2777.

(2) J. Géhéniau et R. Debever, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, Cl. Sc., 42, 1956, p. 114-123.

(3) J. Géhéniau, *ibid.*, p. 252-255.

(4) R. Debever, *ibid.*, p. 608-621.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Estimation dans les processus de Markov discrets.* Note de M. **Bui Trong Lieu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous nous proposons d'estimer un paramètre réel figurant dans l'expression de la densité de probabilité de passage. Nous utiliserons la méthode du maximum de vraisemblance. La terminologie sera empruntée à (1).

Soit un processus de Markov homogène, discret, défini pour $t \in Z_+$. Désignons par $(\mathfrak{X}, \mathcal{B})$ l'espace des états, $P(x, A)$ où $x \in \mathfrak{X}$, $A \in \mathcal{B}$ la probabilité de passage de x à A. Nous noterons le processus par $\{ P_t(.,\ .),\ t \in Z_+ \}$ l'espace, la σ-algèbre et la mesure produits $\mathfrak{X} \times \mathfrak{X}$, $\mathcal{B} \times \mathcal{B}$ et $\mu \times \mu$ par $\hat{\mathfrak{X}}$, $\hat{\mathcal{B}}$ et $\hat{\mu}$.

Nous supposerons dans ce qui suit (hypothèse $\mathcal{L}$) : que $\exists$ une seule classe ergodique sans sous-classes cycliques; que $\exists$ une mesure μ sur $(\mathfrak{X}, \mathcal{B})$ telle que $0 < \mu(\mathfrak{X}) < \infty$ et telle que $\forall x \in \mathfrak{X}$, $P(x,\ .)$ possède une densité de Radon-Nikodym $p(x,\ .)$ bornée presque partout par rapport à μ; que $p(x, y)$ est une fonction mesurable-$\hat{\mathcal{B}}$; notons par Π_0 la densité de probabilité absolue stationnaire, $\Pi_0(y) = \lim_{n \to \infty} p_n(x, y)$ presque partout par rapport à μ; supposons que Π_0 et p dépendent d'un paramètre réel $\theta \in I$, où I désigne un intervalle dans R, contenant θ_0, valeur vraie de θ; que $\forall x$, $y \in \mathfrak{X}$, $(\partial^\nu/\partial\theta^\nu)\Pi_0$ et $(\partial^\nu/\partial\theta^\nu)p$ existent et sont bornées p. p. par rapport à μ, pour $\nu = 1, 2, 3$; que

$$\int_{\hat{\mathfrak{X}}} \sup_{\theta \in I} \left| \frac{\partial^k}{\partial\theta^k} \Pi_0 \right| d\mu < \infty \qquad \text{et} \qquad \int_{\hat{\mathfrak{X}}} \sup_{\theta \in I} \left| \frac{\partial^k}{\partial\theta^k} p \right| d\hat{\mu} < \infty \qquad \text{pour } k = 1, 2;$$

et enfin que

$$E \sup_{\theta \in I} \left| \frac{\partial^3}{\partial\theta^3} \log p \right| < \infty.$$

Désignons par $\{ X_t,\ t \in Z_+ \}$ la fonction aléatoire strictement stationnaire du processus, ayant Π_0 pour densité de probabilité absolue. Soient x_0, x_1, ..., $x_n \in \mathfrak{X} - \Lambda$, $\mu(\Lambda) = 0$, les états que prend la fonction aléatoire $\{ X_t,\ t \in Z_+ \}$ aux instants $t = 0, 1, 2, \ldots, n$. L'équation de vraisemblance, s'écrit

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial\theta} L_n(\theta) = \frac{\partial}{\partial\theta} \log \Pi_0(x_0;\ \theta) + \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\partial}{\partial\theta} \log p(x_i,\ x_{i+1};\ \theta) = 0.$$

Nous avons le résultat suivant, $\|.\|$ désignant la norme dans L_2.

Théorème 1. — *Sous l'hypothèse* $(\mathcal{L})$, *si* $E[(\partial/\partial\theta) \operatorname{Log} p]^{2+\delta} < \infty$, $\forall \theta \in I$ *pour un* $\delta < 0$, *alors*

(i) *L'équation* (1), *équation en* θ, *a une racine simple quand* $n \geqq \mathrm{N}$, *où* N *est une variable aléatoire p. s. finie. Cette racine, notée* $\mathcal{T}_n$, *tend p. s. vers* θ_0 *quand* $n \to \infty$.

(ii) $\sqrt{n}\,(\mathcal{T}_n - \theta)$ *tend en loi vers une variable aléatoire de Laplace-Gauss de moyenne* 0 *et d'écart-type*

$$\sigma = \frac{1}{\lim\limits_{n\to\infty}\left\| \frac{1}{\sqrt{n}}\frac{\partial}{\partial\theta}\mathrm{L}_n(\theta)\right\|} = \frac{1}{\sqrt{\int_{\hat{\mathfrak{X}}}\frac{\Pi_0}{p}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)^2 d\hat{\mu}}}.$$

La démonstration se fait à l'aide des théorèmes dans (3) (p. 219 et 228), et par l'introduction du processus à deux dimensions $\{\mathrm{R}_t(.,\ .),\ t \in \mathrm{Z}_+\}$ défini comme suit : pour tout $\hat{\mathrm{A}} \in \hat{\mathcal{B}}$ qui est un rectangle $\mathrm{A} \times \mathrm{B}$,

$$\mathrm{R}_n[(x, y), \hat{\mathrm{A}}] = \begin{cases} \int_{\mathrm{B}} \mathrm{I}_{\mathrm{A}}(y)\,\mathrm{P}(y, dz) & \text{si } n = 1, \\ \int_{\mathrm{B}}\int_{\mathrm{A}} \mathrm{P}_{n-1}(y, dz)\,\mathrm{P}(z, du) & \text{si } n > 1. \end{cases}$$

et l'on étend ensuite la définition de $\mathrm{R}_n[(x, y), .]$ sur $\hat{\mathcal{B}}$.

Définition. — $\mathcal{T}_n$ est dit asymptotiquement et fortement (resp. faiblement) efficace « au sens large », si $\exists$ une suite de variables aléatoires du second ordre $\{\mathrm{Z}_n(\theta)\}$ dépendant de θ, telle que $\forall\, \theta \in \mathrm{I}$: 1° $\lim\limits_{n\to\infty} \mathrm{E}\,\mathrm{Z}_n(\theta) = 0$; 2° $\lim\limits_{n\to\infty} \|\mathrm{Z}_n(\theta)\| = 1$; 3° $\|\partial/\partial\theta\, \mathrm{L}_n(\theta)\|\,(\mathcal{T}_n - \theta) - \mathrm{Z}_n \to 0$ p. s. (resp. en probabilité) quand $n \to \infty$.

Cette notion a été introduite par Wald [*cf.* (4)], mais seulement avec la convergence en probabilité. Avec la définition ci-dessus, nous précisons le mode de convergence. Si nous supprimons la condition $\mathrm{E}[(\partial/\partial\theta)\log p]^{2+\delta} < \infty$ nous obtiendrons le résultat plus faible suivant

THÉORÈME 2. — *Sous* ($\mathcal{C}$),

(i) *l'équation* (1) *a une racine simple quand* $n \geqq \mathrm{N}$. *Cette racine* $\mathcal{T}_n$ *tend p. s. vers* θ_0, *quand* $n \to \infty$.

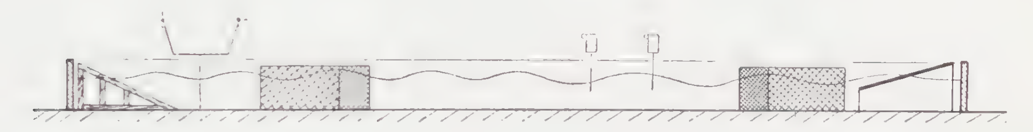
(ii) $\mathcal{T}_n$ *est asymptotiquement et fortement efficace « au sens large ».*

Remarque. — L'application de ces résultats au cas dénombrable et au cas fini est immédiate. Ce dernier cas a été étudié dans (2).

(1) BLANC-LAPIERRE et FORTET, *Théorie des fonctions aléatoires.*
(2) BUI-TRONG-LIEU, *Thèse 3e cycle.*
(3) J. L. DOOB, *Stochastic processes.*
(4) A. WALD, *Ann. Math. Stat.*, 19, 1948, p. 40-46.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale des phénomènes parasites décelables dans un canal à houle. Principe de la méthode.* Note (*) de MM. **Pierre Gaillard** et **Clovis Marcou**, présentée par M. Henri Villat.

L'objet de la présente Note est l'étude expérimentale des phénomènes parasites observables dans un canal à houle pour une certaine gamme de périodes et de cambrures de la houle émise par le batteur. On trouvera dans ([1]) leur description et dans ([2]), ([3]) celle de l'appareil S. M. utilisé pour l'étude de la propagation du mouvement. L'analyse harmonique d'un profil temporel, enregistré à l'aide d'une pointe mobile suivant une verticale fixée, révèle la présence d'harmoniques de périodes $2\,T/p$; $p = 1, 3, 5, \ldots,$ T étant la période du mouvement du batteur. Des premières recherches entreprises ([3]), ([4]), il résultait qu'à l'égard des moyens d'investigation disponibles, l'amplitude de ces harmoniques était indépendante de la



position choisie pour la pointe de mesure à l'intérieur du canal : le phénomène parasite semblait se composer d'ondes progressives planes ne présentant aucune réflexion à l'extrémité du canal et justiciables d'une théorie linéaire. Nous présentons ici une étude de l'évolution des phases α_{pi} des harmoniques de périodes $2\,T/p$ suivant une méthode utilisée par C. Marcou ([4]).

Avec les hypothèses énoncées, l'étude consiste à vérifier que le déphasage $\delta\alpha_{pi}$ entre deux points dont les abscisses diffèrent de δx_i vérifie la relation

$$\frac{\delta x_i}{\lambda_p} - \frac{\delta\alpha_{pi}}{2\pi} = \frac{m_i}{2},$$

où λ_p est la longueur d'onde définie par la formule d'Airy, et m_i un nombre algébrique entier quelconque traduisant le fait que le temps t n'est défini qu'à KT près sur les enregistrements.

Nous définissons la longueur d'onde λ_{pm} la mieux adaptée aux résultats expérimentaux comme étant celle qui rend minimale la somme

$$S_p = \sum_{i=1}^{m} \varepsilon_{ip}^2 = n\sigma_p^2, \qquad \text{où} \quad \varepsilon_{ip} = \frac{\delta x_i}{\lambda_p} - \frac{\delta\alpha_{pi}}{2\pi} - \frac{m_i}{2}; \qquad -\frac{1}{4} < \varepsilon_i < \frac{1}{4},$$

n représente le nombre total de profils temporels analysés et σ l'écart-type de la distribution des écarts ε_i, théoriquement centrée sur la valeur zéro. En pratique, les calculs sont conduits de la manière suivante : on évalue

d'abord les écarts relatifs à une longueur d'onde de référence λ_{pr}, par exemple la valeur déduite de la formule d'Airy; on en déduit ensuite λ_{pm} et σ_{pm} à l'aide des formules

$$u_p = \frac{1}{\lambda_p}; \qquad u_{pm} - u_{pr} = -\frac{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{ipr}\,\delta x_i}{\sum_{i=1}^{n} \delta x_i};$$

$$\delta_{pm} - \delta_{pr} = -(u_{pm} - u_{pr})^2 \sum_{i=1}^{n} (\delta x_i)^2 = (u_{pm} - u_{pr}) \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{ipr}\,\delta x_i.$$

Les données expérimentales choisies sont : T = 0,850 s, h = 31,7 cm et les dispositifs amortisseurs sont ceux de la figure 1 : ils sont constitués d'une plage articulée [*cf.* (5)] et d'éléments de filtre type Biesel à mailles larges ou fines. Le procédé d'enregistrement à l'aide de pointes mobiles a été choisi de préférence à celui utilisant des peignes de pointes fixes, essentiellement en raison de la simplicité et de la rapidité de sa mise en œuvre. Ne disposant pas, à l'époque des essais, de pointes mobiles dont les vitesses de déplacement vertical fussent identiques avec une précision suffisante, nous avons effectué des enregistrements en plusieurs abscisses, à 3 ou 4 mn d'intervalle, à l'aide d'une même pointe mobile. L'analyse harmonique des profils temporels a été opérée à partir des mesures de 24 valeurs régulièrement réparties sur l'intervalle T. Les essais comportent des enregistrements réalisés :

a. en une même abscisse longitudinale à diverses distances des parois latérales;

b. à plusieurs reprises en trois abscisses invariables;

c. en plusieurs abscisses réparties par groupes de trois le long du canal, chaque profil d'un même groupe étant rapporté à une origine des temps commune.

Les résultats de nos dépouillements feront l'objet d'une Note ultérieure.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) J. Kravtchenko et L. Santon, *Proceed. of the Vth Conf. on Coastal Eng.*, Grenoble, 1954, p. 62-67.

(2) L. Santon et C. Marcou, *La Houille blanche*, no 3, 1953, p. 411-417.

(3) L. Santon, *Proceed. of the Vth Conf. on Coastal Eng.*, Grenoble, 1954, p. 189-207.

(4) C. Marcou, *IVe Journées de l'Hydraulique*, Paris, 1956 (*Les énergies de la mer*, p. 60-64).

(5) C. Marcou, *Proceed. of the Vth Conf. on the Coastal Eng.*, Grenoble, 1954, p. 258-268.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Observation de petites surfaces de frottement et d'usure par la méthode des répliques. Cas des diamants de forage.* Note (*) de MM. **Robert Courtel** et **Edmond Mencarelli**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a étudié par la méthode des répliques au vernis cellulosique, et celle de la double empreinte vernis/carbone, la surface de diamants de petites dimensions (ordre : 1 mm) utilisés pour le forage. Les différents accidents caractéristiques de ces surfaces, causés par le travail dans la roche (fêlures, réseau de gradins, piquetage superficiel), sont décrits et analysés sommairement.

Pour préciser les possibilités d'application de la méthode des répliques au cas des petites surfaces de frottement, on a observé de cette façon des diamants de forage ayant des dimensions de l'ordre du millimètre; quelques centaines d'entre eux étaient sertis sur une couronne d'un type classique pour le forage des puits. Ce trépan a été examiné tel qu'il avait été prélevé en service normal, la surface des grains étant toutefois soigneusement nettoyée chimiquement avant examen pour éliminer les traces d'enrobage et les fragments de roches.

La méthode de réplique est celle utilisant le vernis nitrocellulosique décrite par Jacquet et al. ([1]), ([2]), employée maintenant de façon courante, notamment en fractographie. La courbure des grains étudiés se trouvant trop forte pour qu'une réplique de 1 à 2/10e de millimètre d'épaisseur (ce qui est la valeur la plus favorable à sa formation et à son décollement) puisse être ultérieurement aplatie et examinée par réflexion ou par transparence à un grossissement supérieur à 200, on a dû procéder par découpage *in situ* avant décollage, à l'aide d'un bistouri de chirurgien, de fragments quasi plats de la réplique, correspondant aux zones à étudier. Cette manipulation s'effectue sous la loupe binoculaire grossissant 20 ou 30 fois. Dans ces conditions on parvient à isoler des surfaces n'ayant que 1/100e de millimètre carré (soit, 0,1 mm de côté), qu'il faut transporter et coller à l'envers sur le plan d'examen.

De façon générale les empreintes obtenues peuvent être examinées par transparence (à faible grossissement) ou par réflexion après métallisation à l'aluminium. Dans ce dernier cas, les méthodes de contraste interférentiel (Nomarski), d'interférométrie, d'éclairage oblique, ont été pratiquées. D'autre part, un certain nombre de répliques ont été réservées aux fins d'examen en microscopie électronique, par la méthode de la double empreinte vernis/carbone.

Sur toutes les surfaces des monocristaux ayant « travaillé », que nous avons eu l'occasion d'examiner, nous avons ainsi observé trois types principaux d'accidents très caractéristiques :

A. Des fêlures (lignes très fines) (*fig.* 1) traversent complètement la surface des grains ou s'évanouissent après un certain parcours; deux

telles lignes peuvent se couper; elles constituent des failles séparant deux zones de niveaux différant d'une fraction de micron à quelques microns. Elles ne paraissent pas présenter d'orientation cristallographique définie et comportent d'ailleurs de nombreuses parties courbes.

Fig. 1 à 4. — Accidents superficiels typiques observés sur les faces de travail de quelques diamants de forage.

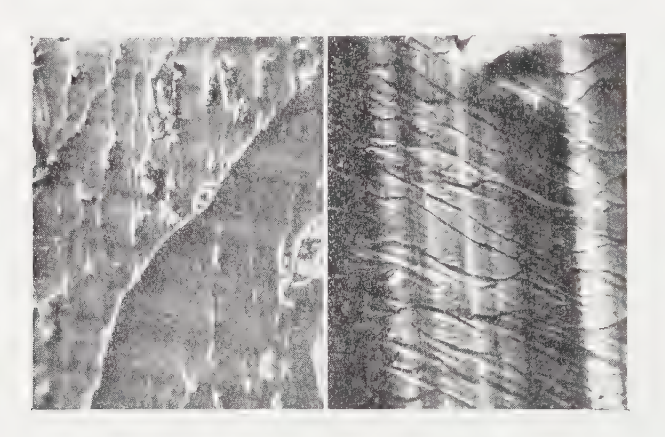


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fine fêlure transversale. (G × 500.)
Fig. 2. — Gradins parallèles. (G × 400.)

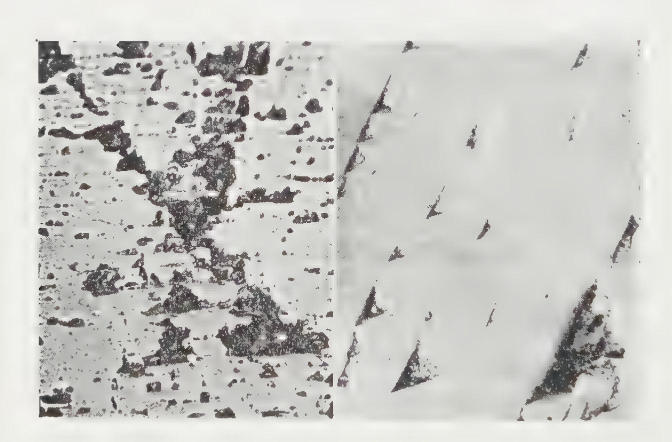


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Petites cavités généralisées. (G × 200.)
Fig. 4. — Détail des cavités du piquetage. Micrographie électronique. (G × 2 000.)

B. A un grossissement suffisant (et surtout en contraste interférentiel) on observe un réseau de lignes un peu floues (*fig.* 2) espacées de quelques microns en moyenne, et grossièrement parallèles à une même direction de chaque surface toujours fortement inclinée sur la direction de travail. Elles comportent fréquemment des décrochements ou des ramifications suivant une deuxième direction et constituent alors une sorte de réseau alvéolé. La détermination de l'orientation cristallographique de ces lignes n'a pas été effectuée dans le cas général. Elle a toutefois pu être établie

par simple observation optique dans le cas particulier d'un grain où subsistait, intacte, une face octaédrique naturelle [plan (111)] portant un trigone très apparent. Une des facettes d'usure était aussi sensiblement un plan (111), et la direction correspondante, très bien marquée perpendiculairement à la direction de travail, était parallèle à un côté du trigone. Il s'agissait donc d'une direction $(1\bar{1}0)$, intersection avec la face considérée, d'un des plans de clivage $(11\bar{1})$ du monocristal.

Par ailleurs, l'examen en éclairage oblique et par interférométrie a indiqué dans tous les cas qu'il s'agissait de gradins plus ou moins inclinés, d'une hauteur de l'ordre de quelques centièmes de micron en moyenne.

C. Sur les faces exposées à l'abrasion par la roche, on a observé un piquetage de la surface (*fig.* 3), résoluble en petites cavités, approximativement tétraédriques dans le cas particulier montré sur la figure 4, ou de forme plus complexe. Un de leurs bords est toujours exactement placé sur une des lignes du réseau décrit plus haut, le reste du puits étant situé du côté opposé à la roche avançante, c'est-à-dire dans le sens de l'abrasion. Certains puits sont prolongés, dans ce même sens, par des « comètes » ou sillons flous rectilignes d'une certaine longueur qui matérialisent la direction et le sens du travail.

La présence de certaines structures assez analogues à celles décrites ci-dessus (§ B) a été signalée dans le passé, notamment par Tolansky ([2]) sur les faces de cristaux naturels ou taillés, et tout récemment encore par Wentorf ([3]) sur des faces cubiques systématiquement rayées au diamant. Pour interpréter les résultats de ses expériences, Wentorf invoque le mécanisme de rupture en tension suivant les plans de clivage du diamant (ou faces de l'octaèdre). Bien que les quelques observations décrites ci-dessus tendent également à faire jouer aux plans (111) un rôle prédominant, le seul examen d'un trépan de forage usagé, auquel nous avons procédé, ne permet pas de conclure qu'il s'agit bien ici de l'intervention du même mécanisme. De toute façon, c'est la première fois, à notre connaissance, que des observations ont pu être méthodiquement faites à pareil grossissement sur des grains très petits et de forme quelconque, parties constitutives d'outils en service réel. Nous nous proposons, dans des études systématiques sur l'usure, de mettre à profit cette méthode non destructive très simple. Elle se distingue par une très grande sensibilité à toute modification éventuelle de la surface de l'outil par le frottement et les chocs au cours du travail, et permet de suivre aisément l'évolution locale des phénomènes.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) A. Van Effenterre, P. A. Jacquet et E. Mencarelli, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2355.

(2) P. A. Jacquet et A. Van Effenterre, *Rev. Métall.*, 54, 1957, p. 107.

(3) Tolansky, *The Microstructures of Diamond Surfaces*, Londres, 1955.

(4) Wentorf, *J. Appl. Phys.*, 11 novembre 1959, p. 1766.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Observations simultanées du champ magnétique et du champ des vitesses dans un grand groupe de taches solaires.* Note (*) de M. **Meyr Semel**, présentée par M. André Danjon.

Des observations simultanées du champ magnétique et du champ des vitesses pour divers groupes de taches solaires ont été faites avec le spectrographe de 9 m installé au Pic du Midi. Les résultats obtenus pour un grand groupe actif sont décrits et les relations possibles entre les deux champs sont discutées.

Les mouvements de matière dans les taches unipolaires simples (effet Evershed) ont été souvent étudiés. Quant aux champs magnétiques, ils entrent presque dans le domaine des observations de routine. Mais l'examen détaillé des complexités du champ de vitesses dans les grands groupes actifs, et de ses relations possibles avec le champ magnétique, n'a pas encore été entrepris. Il semble pourtant que de telles observations combinées sont nécessaires pour comprendre la dynamique des groupes de taches.

a. Observations. — Devant la fente du spectrographe est placé un analyseur de polarisation circulaire comprenant des bandes perpendiculaires à la fente : une bande transmet la vibration droite, la suivante la vibration gauche et ainsi de suite. Ce dispositif est classique ; dans notre cas, les bandes ont seulement 0,4 mm de largeur soit 3",8 sur le Soleil. Une lame analogue permet l'analyse de la polarisation rectiligne.

Les observations comportent deux séquences d'une centaine de spectres de la raie 6302,508 de Fe I ($g = 5/2$), obtenues chacune avec l'une des deux lames d'analyse. Ces spectres couvrent pratiquement toute la surface du groupe étudié car le déplacement de l'image entre deux spectres est 2",4. Cette technique de « balayage spectroscopique » a été décrite par G. Laborde, R. Michard et R. Servajean (1). Une observation complète demande 200 s pour chaque séquence.

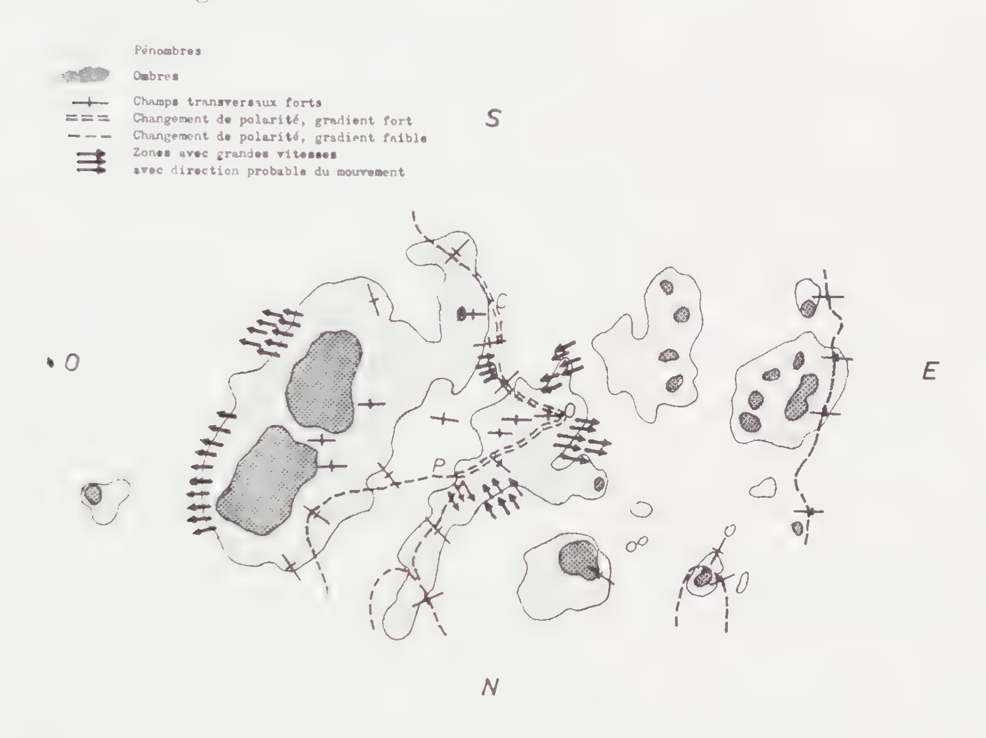
b. Mesure des spectres. — Les mesures sont faites essentiellement sur la séquence prise avec l'analyseur de polarisation circulaire, et portent sur la longueur d'onde de la raie dans chaque bande et pour chaque spectre, soit plus de 4 000 points de la surface du groupe de taches.

Pour déterminer la longueur d'onde nous faisons deux *enregistrements microphotométriques parallèles à la raie*, l'un sur son aile rouge, l'autre sur son aile violette. Soit δ_n la différence des densités du film dans les deux ailes pour la bande n ; δ_n est évidemment une mesure de la position de la raie par rapport à l'axe de symétrie des deux enregistrements : celui-ci est, autant que possible, l'axe de symétrie moyen de la raie, pris sur toute la hauteur du spectre. La relation entre δ et le déplacement $\Delta\lambda$ de la raie s'obtient à l'aide de paires d'enregistrements auxiliaires dont l'axe est décalé de quantités connues. Cette relation est linéaire jusqu'à $\Delta\lambda = \pm 43$ mÅ.

La quantité δ_n ayant été mesurée pour les bandes $1, 2, \ldots, n-1, n, \ldots$

d'un spectre, nous prenons comme mesure de l'effet Zeeman au point moyen séparant les bandes $n - 1$ et n la grandeur $Z = \delta_n - \delta_{n-1}$. C'est l'écart des deux composantes σ dans le cas d'un champ longitudinal; d'une manière générale on détermine ainsi la composante du champ H sur la ligne de visée (si le champ n'est pas trop fort). La mesure de l'effet Doppler au même point, est $D = 1/2\,(\delta_n + \delta_{n-1})$.

A l'aide des 4 000 mesures de Z et D ainsi obtenues, nous avons tracé les courbes d' « isogauss » et d'égales vitesses. Insistons toutefois sur le fait qu'il ne s'agit que de composantes du champ magnétique et de la vitesse sur la ligne de visée.



D'autre part, par examen direct des spectres des deux séquences (polarisation rectiligne et circulaire), nous avons déterminé les régions où existe un fort champ magnétique transversal et l'orientation approximative du plan contenant le champ et la ligne de visée.

c. Résultats. — Nous décrivons les résultats obtenus pour un grand groupe bipolaire observé le 28 novembre 1959 à 12 h 00 m T. U., coordonnées 8 N, 40 E. L'ensemble des mesures et données obtenues ne peut être rassemblé de manière lisible, que sur deux ou trois cartes à grande échelle qui ne peuvent être reproduites ici. Nous nous bornons donc à une description générale illustrée par un croquis qualitatif (*figure*).

1° Le groupe est essentiellement bipolaire, les deux régions de polarités opposées étant séparées par une ligne C. O. P. en forme d'éperon. Les autres lignes de changement apparent de polarité doivent sans doute résulter de variations purement perspectives, l'angle du champ avec la

ligne de visée passant par la valeur 90°. Sur toutes les zones de changement de polarité existe un fort champ transversal : il n'y a donc pas à proprement parler de « ligne neutre » (ligne de champ nul). Les champs transversaux demeurent en gros perpendiculaires aux lignes de changement de polarité.

2° Un champ très complexe de vitesses radiales importantes occupe presque toute la région tachée. Ce n'est qu'autour d'une partie de la grande tache de tête que ce champ rappelle un peu la configuration simple trouvée pour les taches unipolaires, mais il s'en distingue par une forte asymétrie entraînant une déformation rapide de la tache.

3° La zone de polarité N semble « pénétrer » la zone S à la pointe O de l'éperon; la configuration des vitesses radiales autour de O suggère aussi une pénétration. Supposant les mouvements essentiellement horizontaux, le point O s'enfonce dans la zone opposée avec une vitesse $\geqq 2$ km/s. Il existe un système de courants matériels dans cette région, qui, s'ils entraînent le champ, produiront des changements rapides de sa configuration.

4° Il semble que d'une manière générale, autour de chaque tache, les vitesses radiales d'un certain signe dominent, et sont opposées pour deux taches voisines; ce qui traduit des déplacements relatifs des taches.

On ne pouvait s'attendre à trouver dès l'abord des relations nettes entre champs magnétiques et mouvements, d'autant qu'on ne mesure que la composante radiale de ceux-ci. Il semble donc nécessaire de poursuivre ce genre d'observations, en les complétant par des mesures des mouvements relatifs des taches à l'aide de photographies à grande échelle.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) G. Laborde, R. Michard et R. Servajean, *Ann. Astrophys.*, 20, 1957, p. 209-221.

RELATIVITÉ. — *Sur une nouvelle forme des identités de conservation en théorie unitaire.* Note de M. **S. Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On forme les identités de conservation de la théorie unitaire sans faire appel aux équations de liaison.

1. Quand les équations du champ sont formées par un procédé variationnel portant sur une densité scalaire $\mathcal{L}$, on sait qu'à l'invariance de l'intégrale $\int \mathcal{L} d\tau$ par rapport à un groupe déterminé de transformations correspond un système d'identités de conservation (théorèmes de Nœther).

De telles identités ont été obtenues en Relativité générale et en théorie unitaire, suivant un principe dû à H. Weyl, procédé qui consiste à exprimer l'invariance de l'intégrale d'action par le groupe des transformations de coordonnées. Toutefois, ces identités sont obtenues en théorie unitaire, moyennant l'emploi des équations de liaison. Nous nous proposons ici de donner une expression nouvelle de ces identités, sans faire appel à de telles équations de liaison, dans le cadre de la théorie unitaire récemment envisagée par M.-A. Tonnelat [1]. Il est clair que ces considérations s'appliquent à toute autre théorie unitaire.

2. Étant donnés sur la variété espace-temps V_4 un champ de tenseurs $g_{\alpha\beta}$, une connexion affine $L^{\lambda}_{\mu\nu}$ à vecteur de torsion L_σ nul et un champ de vecteurs Γ_ρ, les équations du champ sont obtenues par application d'un principe variationnel à la densité scalaire :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2, \tag{2.1}$$

$$\mathcal{L}_0 = \mathcal{G}^{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}, \qquad \mathcal{L}_1 = \alpha^\sigma L_\sigma, \qquad \mathcal{L}_2 = \lambda(\mathcal{G}^{\alpha\beta}\Gamma_\alpha\Gamma_\beta - \chi^2\sqrt{-g}), \tag{2.2}$$

$$K_{\alpha\beta} = W_{\alpha\beta} + \alpha(\partial_\alpha L^\sigma_{\underline{\beta\sigma}} - \partial_\beta L^\sigma_{\underline{\alpha\sigma}}) + q(\partial_\alpha\Gamma_\beta - \partial_\beta\Gamma_\alpha) + \beta(\partial_\alpha\Gamma_\beta + \partial_\beta\Gamma_\alpha - 2L^\tau_{\underline{\alpha\beta}}\Gamma_\tau) + p\Gamma_\alpha\Gamma_\beta, \tag{2.3}$$

$$W_{\alpha\beta} = \partial_\sigma L^\sigma_{\alpha\beta} - \partial_\beta L^\sigma_{\alpha\sigma} + L^\tau_{\alpha\beta} L^\sigma_{\tau\sigma} - L^\tau_{\alpha\sigma} L^\sigma_{\tau\beta}; \tag{2.4}$$

$K_{\alpha\beta}$ est la traduction en notations $L^\sigma_{\alpha\beta}$ $(L_\sigma = 0)$, Γ_α de la fonction généralisée proposée en (1).

Désignons par $H^{\mu\nu}_\lambda$, Σ^α et $K_{\alpha\beta}$ les équations d'Euler correspondant à $L^\lambda_{\mu\nu}$, Γ_λ et $\mathcal{G}^{\alpha\beta}$. Les équations de liaison sont :

$$D_\lambda \mathcal{G}^{\underset{+}{\mu}\underset{-}{\nu}} = \frac{2}{3}\delta^\mu_\lambda \partial_\tau \mathcal{G}^{\tau\nu}_{\vee} + \frac{2\alpha}{3}(\delta^\mu_\lambda \partial_\tau \mathcal{G}^{\tau\nu}_{\vee} + \delta^\nu_\lambda \partial_\tau \mathcal{G}^{\tau\mu}_{\vee}) + \frac{2\beta}{3}(\delta^\mu_\lambda \mathcal{G}^{\sigma\nu} + \delta^\nu_\lambda \mathcal{G}^{\mu\sigma})\Gamma_\sigma - 2\beta\mathcal{G}^{\mu\nu}\Gamma_\lambda, \tag{2.5}$$

$$\left(p + \lambda - \frac{4\beta^2}{3}\right)\mathcal{G}^{\underline{\lambda\sigma}}\Gamma_\sigma - \left[q + \frac{5\beta}{3}(1 + 2\alpha)\right]\partial_\sigma \mathcal{G}^{\sigma\lambda}_{\vee} = 0. \tag{2.6}$$

et les équations d'évolution :

$$(2.7)\qquad K'_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta} + \lambda\left(\Gamma_\alpha\Gamma_\beta - \frac{\chi^2}{2} g_{\alpha\beta}\right) = 0.$$

3. Les identités de conservation peuvent être obtenues en exprimant que l'intégrale $I = \int_D \mathcal{L}\, d\tau$ est invariante par un champ de vecteurs arbitraires ξ^ρ nuls au bord du domaine d'intégration. On aura donc

$$(3.1)\qquad \delta I = 0.$$

en convenant de noter par δ la dérivée de Lie par $\vec{\xi}$.

Le calcul de δI se fait aisément, compte tenu des dérivées de Lie des variables de champ introduites :

$$(3.2)\qquad \delta \mathcal{G}^{\alpha\beta} = \xi^\sigma \partial_\sigma \mathcal{G}^{\alpha\beta} + \mathcal{G}^{\alpha\beta}\partial_\sigma \xi^\sigma - \mathcal{G}^{\alpha\sigma}\partial_\sigma \xi^\beta - \mathcal{G}^{\sigma\beta}\partial_\sigma \xi^\alpha.$$

$$(3.3)\qquad \delta\Gamma_\lambda = \xi^\sigma \partial_\sigma \Gamma_\lambda + \Gamma_\sigma \partial_\lambda \xi^\sigma,$$

$$(3.4)\qquad \delta L^\lambda_{\mu\nu} = \xi^\sigma \partial_\sigma L^\lambda_{\mu\nu} - L^\sigma_{\mu\nu}\partial_\sigma \xi^\lambda + L^\lambda_{\sigma\nu}\partial_\mu \xi^\sigma + L^\lambda_{\mu\sigma}\partial_\nu \xi^\sigma + \partial_\mu \partial_\nu \xi^\lambda.$$

On obtient

$$(3.5)\qquad \delta I = \int_D \xi^\sigma \partial_\lambda(\mathcal{A}^\lambda{}_\sigma + \mathcal{B}^\lambda{}_\sigma) + \partial_\lambda \mathcal{C}^\lambda,$$

$$(3.6)\qquad \mathcal{A}^\lambda{}_\sigma = \delta^\lambda_\sigma(\mathcal{L} - \mathcal{G}^{\alpha\beta}K'_{\alpha\beta}) + \mathcal{G}^{\alpha\lambda}K'_{\alpha\sigma} + \mathcal{G}^{\lambda\alpha}K_{\sigma\alpha} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\lambda L^\rho_{\mu\nu})}\partial_\sigma L^\rho_{\mu\nu} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\lambda \Gamma_\rho)}\partial_\sigma \Gamma_\rho,$$

$$(3.7)\qquad \mathcal{B}^\lambda{}_\sigma = \Pi^{\mu\nu}_\sigma L^\lambda_{\mu\nu} - \Pi^{\mu\lambda}_\nu L^\nu_{\mu\sigma} - \Pi^{\lambda\nu}_\mu L^\mu_{\sigma\nu} + \partial_\mu \Pi^{\lambda\mu}_\sigma - \Sigma^\lambda \Gamma_\sigma,$$

$$(3.8)\qquad \mathcal{C}^\lambda = \xi^\sigma\left(\Pi^{\alpha\lambda}_\tau L^\tau_{\alpha\sigma} - \Pi^{\lambda\alpha}_\tau L^\tau_{\sigma\alpha} - \Pi^{\alpha\beta}_\sigma L^\lambda_{\alpha\beta} + \partial_\alpha \Pi^{\alpha\lambda}_\sigma + \Sigma^\lambda\Gamma_\sigma - K'_{\alpha\sigma}\mathcal{G}^{\alpha\lambda} - K_{\sigma\alpha}\mathcal{G}^{\lambda\alpha} + K_{\alpha\beta}\mathcal{G}^{\alpha\beta}\delta^\lambda_\sigma\right)$$
$$- \partial_\alpha(\Pi^{\alpha\lambda}_\sigma \xi^\sigma) + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial_\lambda L^\rho_{\mu\nu}}\delta L^\rho_{\mu\nu} + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial_\lambda \Gamma_\rho}\delta\Gamma_\rho.$$

On en tire, d'après des raisonnements classiques, les identités

$$(3.9)\qquad \boxed{\partial_\lambda(\mathcal{A}^\lambda{}_\sigma + \mathcal{B}^\lambda{}_\sigma) \equiv 0.}$$

Il est clair que ces identités ne font pas intervenir les équations de liaison.

4. En portant les équations de liaison (2.5) et (2.6) dans (3.9), on obtient

$$(4.1)\qquad \partial_\lambda(\mathcal{G}^{\alpha\lambda}W_{\alpha\sigma} + \mathcal{G}^{\lambda\alpha}W_{\sigma\alpha}) - \mathcal{G}^{\alpha\beta}\partial_\sigma W_{\alpha\beta} + 2\alpha\,\partial_\tau \mathcal{G}^{\overset{\alpha\tau}{\vee}}\left(\partial_\alpha L^\tau_{\underline{\sigma\tau}} - \partial_\sigma L^\tau_{\underline{\alpha\tau}}\right)$$
$$- 2\beta\left\{\partial_\lambda\left[(\mathcal{G}^{\alpha\lambda}L^\tau_{\alpha\sigma} + \mathcal{G}^{\lambda\alpha}L^\tau_{\sigma\alpha})\Gamma_\tau\right] - \mathcal{G}^{\alpha\beta}\Gamma_\tau \partial_\sigma L^\tau_{\alpha\beta}\right\}$$
$$+ 2\beta\left\{\left[\partial_\tau \mathcal{G}^{\underline{\alpha\tau}} + \frac{5}{3}(1+2\alpha)\partial_\tau \mathcal{G}^{\overset{\tau\alpha}{\vee}} + \frac{4\beta}{3}\mathcal{G}^{\underline{\alpha\tau}}\Gamma_\tau\right]\partial_\alpha \Gamma_\sigma + \mathcal{G}^{\underline{\alpha\beta}}\partial_\alpha\partial_\beta \Gamma_\sigma\right\} \equiv 0.$$

Telles sont les identités de conservation qu'on obtiendrait dans cette théorie en appliquant la méthode de Weyl développée par A. Lichnerowicz ([2]) et E. Schrödinger ([3]), ou en utilisant les identités de Bianchi selon une technique due à S. Mavridès ([4]).

Remarque. — (4.1) fournit les identités de conservation :

(i) de la théorie d'Einstein-Schrödinger lorsque $q = 2/3$, $\alpha = p = \beta = 0$;

(ii) de la théorie de L. Bouche [5] lorsque $\alpha = \beta = 0$;

(iii) de la théorie de Chau [6] lorsque $\beta = 0$.

Ainsi, la méthode que nous indiquons au paragraphe 3, tout en redonnant les résultats classiques, offre l'avantage de ne pas utiliser *a priori* les équations de liaison.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2327.

(2) *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Paris, 1955.

(3) *Proc. Roy. Ir. Ac.*, A, 52, 1948, p. [illegible]

(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2482.

(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3784.

(6) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3579.

RELATIVITÉ. — *Espaces-temps du type III de Petrov.* Note (*) de M. **Robert Debever**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Nous déterminons des variétés espaces-temps dans le cas où il existe un champ électromagnétique singulier et dans le cas du vide gravitationnel, qui sont du type III de Petrov.

V_4 désigne une variété espaces-temps de la Relativité générale, $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$ (1) sont les composantes, en coordonnées locales, du tenseur de courbure conforme de Weyl, l^α celles d'un vecteur isotrope, $a_{\alpha\beta}$ celles d'une 2-forme alternée singulière pour l^α ($a_{\alpha\beta}\, l^\beta = \star\, a_{\alpha\beta}\, l^\beta = 0$, $\star\, a_{\alpha\beta}$ étant les composantes du tenseur adjoint de $a_{\alpha\beta}$ pour la métrique de V_4).

Par définition V_4 est, localement, du type III de Petrov, si l'on a

$$C_{\alpha\beta\lambda\mu}\, l^\mu = a_{\alpha\beta}\, l_\lambda, \tag{1}$$

en particulier, l'espace-temps est du type II *b* de Petrov si $a_{\alpha\beta} = 0$ (2).

Nous nous proposons d'étudier les métriques de la forme

$$ds^2 = e^{2\alpha}((dx^2)^2 + (dx^3)^2) + 2\, dx^4 (dx^1 + C\, dx^4), \tag{2}$$

où α est une fonction des variables x^2, x^3, x^4 et C une fonction des x^3. Les espaces-temps correspondants jouissent de la propriété suivante : les vecteurs l^α de composantes (1, 0, 0, 0) définissent un champ de vecteurs isotropes parallèles. Si D est l'opérateur de la différentielle absolue, on a

$$Dl^\alpha = \varphi\, l^\alpha, \qquad \text{où} \quad \varphi = \partial_1 C\, dx^4. \tag{3}$$

Le champ l^α étant défini à un facteur scalaire près, pour qu'il existe λ tel que $\lambda\, l^\alpha$ soit à différentielle absolue nulle il faut et il suffit que $d\varphi = 0$.

Si θ^α désignent les 1-formes d'un corepère associé à un repère orthonormé, la forme de courbure de la connexion riemannienne a pour composantes

$$\begin{cases} \Omega_{12} = \Omega_{24} = (\theta^1 - \theta^4) \wedge (\alpha_{33}\theta^2 - \alpha_{23}\theta^3) + \alpha_{13}\theta^2 \wedge \theta^3 + \gamma_{12}\theta^1 \wedge \theta^4, \\ \Omega_{31} = \Omega_{43} = (\theta^1 - \theta^4) \wedge (\alpha_{23}\theta^2 - \alpha_{22}\theta^3) + \alpha_{12}\theta^2 \wedge \theta^3 - \gamma_{13}\theta^1 \wedge \theta^4, \\ \Omega_{23} = (\theta^1 - \theta^4) \wedge (\alpha_{13}\theta^2 - \alpha_{12}\theta^3) + \alpha_{11}\theta^2 \wedge \theta^3, \\ \Omega_{14} = (\theta^1 - \theta^4) \wedge (\gamma_{12}\theta^2 + \gamma_{13}\theta^3) + \gamma_{11}\theta^1 \wedge \theta^4. \end{cases} \tag{4}$$

La courbure scalaire est nulle si

$$\alpha_{11} = \gamma_{11}. \tag{5}$$

Dans ce cas les espaces-temps V_4 *sont du type III.* Dans le repère orthonormé utilisé, les composantes de l^α sont (1, 0, 0, 1) et celles de $a_{\alpha\beta}$ sont dans l'ordre 23, 31, 12, 14, 24, 34 :

$$a_{\alpha\beta} = (0,\ \gamma_{12} - \alpha_{12},\ \gamma_{13} - \alpha_{13},\ 0,\ \gamma_{13} - \alpha_{13},\ \alpha_{12} - \gamma_{12}). \tag{6}$$

Pour que les espaces-temps considérés puissent être associés à un champ

électromagnétique il est nécessaire ([3]), outre (5), que

(7) $$2\alpha_{11}(\alpha_{22}+\alpha_{33})=(\alpha_{12}+\gamma_{12})^2+(\alpha_{13}+\gamma_{13})^2.$$

En particulier, pour qu'il existe *un champ électromagnétique singulier* on doit satisfaire aux équations

(8) $$\gamma_{11}=\alpha_{11}=\alpha_{12}+\gamma_{12}=\alpha_{13}+\gamma_{13}=0.$$

La première équation (8) a pour solution

(9) $$C=x^1 X+Y,$$

où X et Y sont des fonctions arbitraires de x^2, x^3, x^4.

La seconde équation (8) s'écrit

(10) $$\partial^2_{22}\alpha+\partial^2_{33}\alpha=0.$$

La troisième et la quatrième équation (8) sont satisfaites si

(11) $$\partial_1 C=X=\partial_4\alpha.$$

Le champ associé à la 2-forme F, singulière pour l^α, où γ est une fonction de x^1 et β une fonction de x^2, x^3, x^4 :

(12) $$F=\gamma(\cos\beta\,\theta^2+\sin\beta\,\theta^3)\wedge(\theta^1-\theta^4)$$

vérifie les équations de Maxwell si

(13) $$\partial_2\beta=\partial_3\alpha,\qquad \partial_3\beta=-\partial_2\alpha.$$

Soit $z=x^2+ix^3$, si $Z(z, x^4)$ est une fonction holomorphe de z, en prenant $\beta=\mathcal{R}Z$ et $\alpha=\mathcal{I}Z$, respectivement partie réelle et partie imaginaire de Z, on satisfait aux équations (10) et (13).

Pour satisfaire aux équation d'Einstein, il suffit que $\alpha_{22}+\alpha_{33}$ soit fonction de x^4 seulement. Grâce à (9) et (10),

(14) $$e^{2\alpha}(\alpha_{22}+\alpha_{33})=\partial^2_{22}Y+\partial^2_{33}Y+\partial^2_{44}(e^{2\alpha}).$$

Enfin on obtient une *métrique du vide gravitationnel* si

(15) $$\alpha_{22}+\alpha_{33}=0.$$

On peut donc par (10) et (15) et un choix de conditions aux limites, déterminer des métriques du vide de type III.

Les espaces-temps envisagés sont en outre de type II *b* si $\partial_4\alpha$ ne dépend pas de x^2, x^3, c'est-à-dire si $d\varphi=0$ ([4]).

La solution connue, correspondant à $\alpha=0$, est de ce type ([5]).

Remarquons enfin que même dans le vide, le champ associé à F vérifie les équations de Maxwell.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

([1]) Les indices grecs α, β, ... prennent les valeurs 1, 2, 3, 4.

([2]) R. Debever, *Bull. Soc. math. Belgique*, 10, 1958, p. 112.

([3]) Ch. W. Missner et J. A. Wheeler, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 525.

([4]) R. K. Sachs, *Z. Phys.*, 157, 1960, p. 462.

([5]) A. Peres, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1110; R. Debever et M. Cahen, *Comptes rendus*, **251**, 1960, p. 1160.

THERMOCINÉTIQUE. — *A propos du calcul des phénomènes thermocinétiques brefs.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On sait que les phénomènes transitoires, en milieu limité, quand ils ne dépendent que d'une seule variable géométrique, peuvent toujours être résolus par le développement de Fourier, pourvu que les conditions aux limites soient linéaires et que les propriétés physiques ne dépendent pas de la température. Seulement, bien que les méthodes gardent un caractère élémentaire, les calculs pratiques peuvent devenir bien vite extraordinairement pénibles. En milieu illimité, on ne possède pas de méthode aussi générale, mais il arrive que des stylisations, alors plus aisées, permettent d'aborder des problèmes même non linéaires. Or, dans les phénomènes transitoires brefs — sur l'intérêt extrême desquels nous avons souvent insisté — le milieu limité peut être traité comme illimité.

C'est ainsi que, dans une Note antérieure [1], nous avions esquissé l'étude de l'un des aspects thermiques du problème de la rentrée d'un engin dans l'atmosphère, la difficulté soulevée tenant à l'énormité du champ thermique parcouru, laquelle entraîne, pour les propriétés physiques, une variation si considérable qu'elle exclut tout caractère linéaire des équations. La résolution fait un grand pas quand une stylisation permet, comme ici, d'expliciter les conditions aux limites au moyen d'une seule variable, ce qui ramène l'équation aux dérivées partielles à une équation simplement différentielle du second ordre non linéaire. Il faut d'ailleurs reconnaître que, quand on ne dispose pas d'une grande machine électronique moderne, c'est seulement, d'ordinaire, par un moyen de cette sorte, que les problèmes difficiles sont approximativement résolus. Ici, on combine la variable géométrique x et le temps t dans l'argument $u = x/\sqrt{t}$ et, avec quelques normalisations complémentaires, on arrive à l'équation différentielle $\psi\psi_{uu} + 2u\psi_u = 0$, les conditions aux limites étant $\psi = \alpha < 1$ pour $u = 0$ ($x = 0$ quel que soit t) et $\psi = 1$ pour $u = \infty$ ($t = 0$ quel que soit x). Il subsiste un problème parce qu'il faut raccorder une condition à l'infini et une condition à l'origine.

Nous avons exposé (*loc. cit.*) que nos procédures relatives aux séries divergentes conduisaient à la solution, cherchée sous forme d'une série entière $\alpha + \sum_{1}^{\infty} (-1)^n m_n u^n$, les m étant connus par calcul direct en fonction de l'un d'eux, m_1, qu'on déterminera par la condition que la série ψ prenne alors à l'infini la valeur 1. D'après nos résultats, cela implique que *l'extrapolé* m_0 des m_n à $n = 0$ vaille $\alpha - 1$, et il suffira de choisir par tâtonnement m_1 pour que le m_0 correspondant ait justement cette valeur.

Or, nous avions remarqué que, ψ ayant vers l'infini une allure du type e^{-u^2},

son développement asymptotique suivant les puissances négatives de u était identiquement nul; et les coefficients de ce développement étant justement les m d'indice négatif, nous possédions pour le calcul, autrement fort délicat, de m_0, ce renseignement complémentaire essentiel que m_0 devenait *l'interpolé* entre les donneés ..., m_4, m_3, m_2, m_1, et une suite de zéros. Nous avions tiré parti de ce fait par un procédé barbare, en stylisant m_n sous la forme du produit de quelques facteurs $(n+p)$, p étant entier > 0, par un polynome en n de faible degré. Nous apportons aujourd'hui un progrès substantiel en opérant de la façon suivante.

On considérera m_0 comme la valeur, pour $z = p + 0,5$, d'une fonction définie pour les abscisses entières 0, 1, 2, ..., p, $p+1$, $p+2$, ..., obtenues en prélevant une abscisse sur deux dans la suite naturelle des indices des m_n :

$$-2p-1,\quad -2p,\quad -2p+1,\quad -2p+2,$$
$$-2p+3,\quad \ldots,\quad -3,\ -2,\quad -1,\quad 0,\quad 1,\quad 2,\quad 3,\quad 4,\quad 5,\quad \ldots.$$

On calculera donc l'interpolé m_0 à partir de $(p+1)$ données nulles, puis des valeurs m_1, m_3, m_5, m_7, ..., au moyen de la série d'interpolation de Newton (qui réalise ce que nous avons appelé interpolation *idéale*), laquelle donne alors

$$m_0 = \frac{[illegible]\,(p+1)}{[illegible]\ldots 2p}$$
$$\times \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1.3.5\ldots(2r-1)}{(2p+2)(2p+4)\ldots(2p+2r+2)} \left(C_{p+r+1}^{r}\, m_1 - C_{p+r+1}^{r-1}\, m_3 + \ldots \pm m_{2r+1}\right).$$

La quantité sous le signe $\sum$ s'écrit, en posant

$$\frac{[illegible]\, m_{[illegible]}}{[illegible]\,p\ldots[illegible]\,p\ldots(p+q+1)} = M_{[illegible]},$$
$$\frac{1.3.5\ldots(2r-1)}{[illegible]} \left(M_0 - C_r^1 M_1 + C_r^2 M_2 - \ldots \pm M_{r+1}\right).$$

On a, dans la parenthèse, au signe près, la différence d'ordre r des quantités M, de variation beaucoup plus douce que les m. Si p est bien choisi, la série m_0 est effectivement calculable.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 378.

MAGNÉTISME. — *Effets de dimension et de couplage pour les modes magnétostatiques circulairement polarisés dans le cas d'une petite sphère de ferrite.* Note (*) de M. **René Plumier**, présentée par M. Francis Perrin.

L'introduction du courant de déplacement de Maxwell entraîne deux corrections aux résultats obtenus à l'approximation magnétostatique pour les modes magnétostatiques de résonance ferrimagnétique. Ces deux corrections, déplacement de fréquence et couplage entre modes, sont examinées ci-après pour les modes du type (*n*, *n*, 0) et (*n*, *n* — 1, 0).

On appelle modes circulairement polarisés les modes magnétostatiques d'indices (*n*, *n*, 0) et (*n*, *n* — 1, 0) dans la notation de Walker [1]. A l'intérieur du spécimen on a, pour les modes circulairement polarisés, les expressions suivantes pour les potentiels magnétostatiques, champs et aimantations :

a. Cas (*n*, *n*, 0) : $\psi = c h_{n,n} r^n Y_n^n$:

$$h_x = cn(2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-1}, \qquad 4\pi m_x = c(k+\nu) n (2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-1},$$
$$h_y = icn(2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-1}, \qquad 4\pi m_y = ic(k+\nu) n (2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-1},$$
$$h_z = 0, \qquad 4\pi m_z = 0;$$

avec

$$c = \frac{(2n+1) h_{n,n}}{2n+1+n(k+\nu)}, \qquad k = 4\pi M_0 \frac{H_i}{H_i^2 - \frac{\omega^2}{\gamma^2}}, \qquad \nu = 4\pi M_0 \frac{\frac{\omega}{\gamma}}{H_i^2 - \frac{\omega^2}{\gamma^2}},$$

$$H_i = H_0 - \frac{4\pi}{3} M_0.$$

Le champ de radiofréquence excitateur dérive lui-même du potentiel

$$\psi_{n,n} = h_{n,n} r^n Y_n^n.$$

b. Cas (*n*, *n* — 1, 0) : $\psi = c h_{n,n-1} r^n Y_n^{n-1}$:

$$h_x = c(n-1)(2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-2}, \qquad 4\pi m_x = c(k+\nu)(n-1)(2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-2},$$
$$h_y = ic(n-1)(2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-2}, \qquad 4\pi m_y = ic(k+\nu)(n-1)(2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-2},$$
$$h_z = c(2n-1) r^{n-1} Y_{n-1}^{n-1}, \qquad 4\pi m_z = 0;$$

avec

$$c = \frac{(2n+1) h_{n,n-1}}{2n+1+(n-1)(k+\nu)}$$ et les définitions précédentes de k et ν.

Le champ de radiofréquence excitateur dérive lui-même de

$$\psi_{n,n-1} = h_{n,n-1} r^n Y_n^{n-1}.$$

Ces champs et aimantations ont été obtenus en partant des équations de Maxwell :

(3) $$\operatorname{div} \vec{b} = 0$$

et

(4) $$\operatorname{rot} \vec{h} = 0$$

associées à l'équation de mouvement

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}. \tag{5}$$

Toutefois, il faut reconnaître que, même pour un non-conducteur, l'équation (4) doit s'écrire rigoureusement

$$\operatorname{rot} \vec{h} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \tag{6}$$

Compte tenu des autres équations de Maxwell :

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{b}}{\partial t}, \tag{7}$$

$$\operatorname{div} \varepsilon \vec{E} = 0. \tag{8}$$

on voit, d'après (7), que les fluctuations de $\vec{b}$, engendrant un champ électrique (loi de Faraday), celui-ci à son tour, d'après (4), pouvant être considéré comme source d'un champ magnétique. D'après (7) et (8) on peut toujours écrire

$$\vec{E} = \operatorname{rot} \vec{A'} + \operatorname{grad} \varphi \qquad \text{avec} \quad \nabla^2 \varphi = 0 \qquad \text{et} \qquad A' = -\frac{1}{4\pi c} \int \frac{1}{|r|} \frac{\partial \vec{b}}{\partial t} d\tau.$$

où l'intégration est étendue à tout l'espace. Le E obtenu est alors utilisé pour obtenir la composante supplémentaire de champ magnétique à l'aide de (3) et (6). Une difficulté surgit ici due au fait qu'en résonance ferromagnétique, la perméabilité n'est pas isotrope, mais se présente sous la forme d'un tenseur antisymétrique, soit

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} k+1 & -i\nu & 0 \\ i\nu & k+1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{h} \qquad \text{ou} \qquad \vec{b} = \begin{pmatrix} k+\nu+1 & 0 & 0 \\ 0 & k+\nu+1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{h} \tag{9}$$

pour les modes circulairement polarisés.

En première approximation, on peut traiter le cas où la perméabilité est isotrope et égale à $k + \nu + 1$.

D'après (3) et (6) on peut alors écrire

$$\vec{h} = \operatorname{rot} \vec{A^*} + \operatorname{grad} \psi \qquad \text{avec} \quad \nabla^2 \psi = 0 \qquad \text{et} \qquad \vec{A^*} = \frac{\varepsilon}{4\pi c} \int \frac{1}{|r|} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} d\tau,$$

où l'intégration est étendue à tout l'espace. Le champ magnétique obtenu peut alors servir à définir la nouvelle susceptibilité apparente du spécimen ([2]). Ceci permet de déterminer le déplacement de fréquence de résonance. On trouve tant dans le cas $(n, n, 0)$ que dans le cas $(n, n-1, 0)$

$$\frac{\Delta\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)}{4\pi M_0} = \frac{n+1}{(2n+1)^2} (kR)^2 \left(\frac{\varepsilon}{2n+3} + \frac{1}{2n-1}\right), \tag{10}$$

avec $k = 2\pi/\lambda$; R est le rayon du spécimen.

Si l'on compare alors ces résultats aux résultats expérimentaux ([3]), il faut, pour obtenir un accord satisfaisant, tenir compte de l'existence d'un champ d'anisotropie de 10 Oe, ce qui est un bon ordre de grandeur pour le grenat d'yttrium sur lequel les expériences ont été effectuées.

Dans le cas où l'on effectue le calcul avec la perméabilité tensorielle (9), on est conduit au même résultat pour le déplacement de fréquence. Mais on constate alors l'introduction d'un couplage des modes circulairement polarisés avec les modes magnétostatiques d'indices $(n+2, n, r)$ avec $r = 0,1$. Un tel couplage a été observé expérimentalement ([4]) et se manifeste notamment par une répulsion apparente des modes au voisinage de la fréquence de résonance.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) WALKER, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 390.
(2) ARTMAN, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 1, 1957, p. 92.
(3) FLETCHER, SOLT et BELL, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 739.
(4) FLETCHER et SOLT, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 4, 1959, p. 181 S.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

MAGNÉTISME. — *Structure magnétique du grenat d'holmium à basse température.* Note (*) de MM. André Herpin, Wallace C. Koehler et Pierre Mériel, présentée par M. Francis Perrin.

On propose une structure magnétique du grenat ferrimagnétique d'holmium à basse température. Elle rend compte quantitativement des intensités diffractées à 4,2° K par une poudre cristalline et de leur variation avec le champ magnétique.

La structure cristalline du grenat d'holmium $5\,Fe_2O_3$, $3\,Ho_2O_3$ relève du groupe I *a* 3 *d*. La maille comprend 16 Fe en position *a*, 24 Fe en position *d* et 24 Ho en position *e*. Dans le spectre de diffraction neutronique à 4,2° K apparaissent les raies 110, 200, 310, interdites par ce groupe de symétrie. Un modèle où tous les atomes en même position auraient des moments parallèles est donc exclu. Toutefois, les interactions d'échange entre les atomes de fer étant fortes, la disposition antiparallèle des moments des Fe *a* et Fe *d* subsiste à basse température. L'hypothèse la plus raisonnable est d'admettre que les atomes de Ho sont groupés en plusieurs sous-réseaux magnétiques. Un mécanisme de décomposition du type Yaffet et Kittel est à éliminer, les interactions d'échange *d-d* étant très faibles. Nous avons attribué cette décomposition à un champ cristallin du même ordre de grandeur que l'interaction d'échange Ho-Fe.

L'intensité de la raie 222 est nulle, la structure magnétique est centrée; ces faits, ainsi que la symétrie du champ cristallin, imposent une décomposition en six sous-réseaux $A_1A_2A_3$, $B_1B_2B_3$. Les sous-réseaux $A_1A_2A_3$ (ou $B_1B_2B_3$) se déduisent les uns des autres par rotation autour de l'axe [111]. Les coordonnées des atomes sont :

A_1 : (1/8, 0, 1/4); (7/8, 0, 3/4) + 1/2, 1/2, 1/2;

B_1 : (3/8, 0, 3/4); (5/8, 0, 1/4) + 1/2, 1/2, 1/2.

Le fait que l'intensité de la raie 200 ne varie pas sous l'action d'un champ magnétique impose une structure magnétique rigide dans les champs faibles admettant [111] comme axe de symétrie ternaire. Ceci exige que la direction des moments magnétiques des Fe soit parallèle à [111] et que les moments $\vec{\mu}_{A_1}$, $\vec{\mu}_{A_2}$, $\vec{\mu}_{A_3}$ (et $\vec{\mu}_{B_1}$, $\vec{\mu}_{B_2}$, $\vec{\mu}_{B_3}$) se déduisent les uns des autres par rotation autour de [111].

Le meilleur accord entre les intensités magnétiques observées et calculées est obtenu pour les composantes suivantes des moments magnétiques (en magnéton de Bohr) :

$$(\mu_{A_1})_x = 7{,}16, \qquad (\mu_{A_1})_y = 2{,}48, \qquad (\mu_{A_1})_z = 2{,}48;$$
$$(\mu_{B_1})_x = 7{,}96, \qquad (\mu_{B_1})_y = -0{,}34, \qquad (\mu_{B_1})$$ [illegible] $$0{,}34;$$

les Fe *a* ayant des moments parallèles à [111] et les Fe *d* parallèles à $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. La longueur des moments magnétiques est alors de 8 μ_B pour les atomes

de Ho. Les angles de $\vec{\mu}_{A_1}$ et de $\vec{\mu}_{B_1}$ avec [111] sont respectivement 29 et 63°.

Le tableau I permet de comparer les valeurs des intensités magnétiques observées et calculées, en valeur absolue (colonnes 2 et 3).

TABLEAU I.

	$I \times 10^{-4}$ barn		$\frac{I(H)}{I(0)}$	
h k l	calculé.	observé.	calculé.	observé.
110	2,7	3,0	0,79	0,55 ± 0,27
200	13,3	11,6	1	1 ± 0,08
112	32,1	31,4	0,02	0,30 ± 0,04
220	6,7	3,5	0	0 ± 0,32
310	0,9	1,0	–	–
222	0	0	–	–
321	23,3	23,1	0,80	0,84 ± 0,06
400	6,6	8,4	1	1 ± 0,12
114-330	0,5	0	–	–
420	2,5	2,3	1,31	1 ± 0,38
332	9,7	11,1	0,28	0,51 ± 0,08
422	4,0	4,1	0,07	0,31 ± 0,19
431-510	0,6	0,4	0,87	1 ± 1
521	12,1	11,6	0,79	0,73 ± 0,08

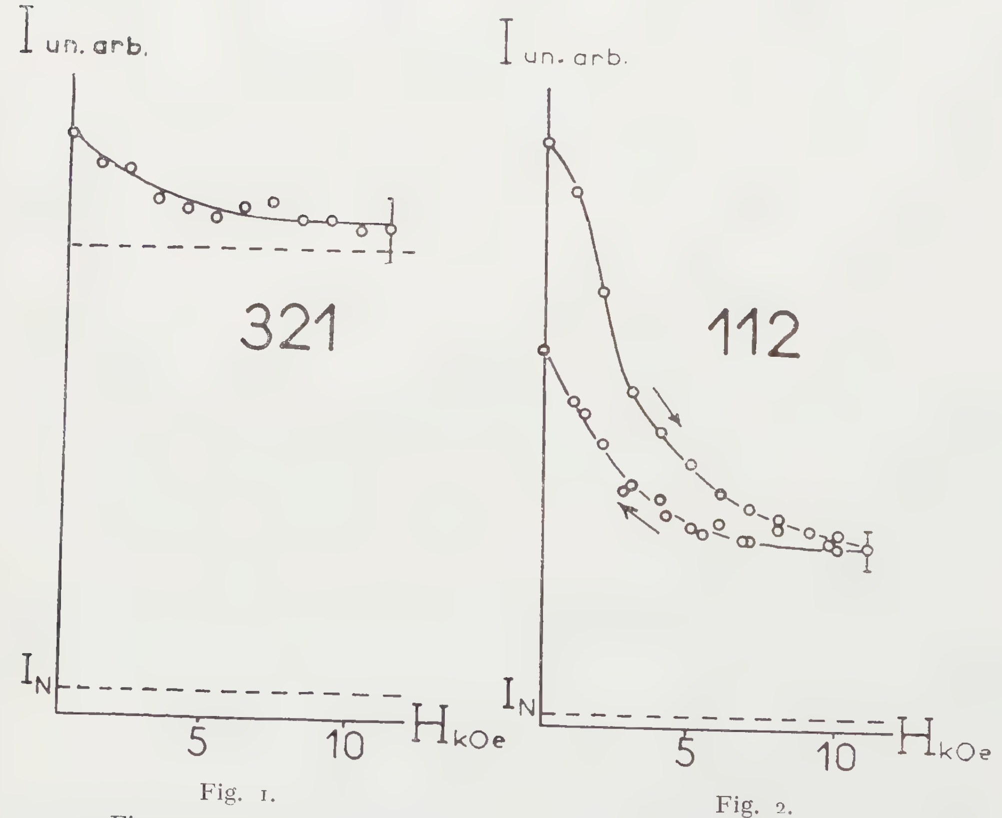


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de l'intensité de la raie 321 avec le champ.
Fig. 2. — Variation de l'intensité de la raie 112 avec le champ. Effet d'hystérésis.

Quand on fait agir un champ magnétique parallèle au vecteur de diffusion, l'intensité des raies se modifie et, en général, diminue. Une saturation est le plus souvent obtenue à partir de quelques kilo-œrsteds (*fig.* 1), sauf pour les raies 112 et 332 pour lesquelles elle n'est pas atteinte à 11 kOe (*fig.* 2). Si l'on admet que la structure magnétique est assez rigide pour que l'influence du champ se limite à un effet de domaines, on peut calculer le rapport entre l'intensité avec champ et l'intensité à champ nul. Les colonnes 4 et 5 du tableau I permettent la comparaison avec les résultats expérimentaux. On voit que l'accord est bon quantitativement, sauf en ce qui concerne les deux réflexions 112 et 332 pour lesquelles la saturation n'est pas atteinte.

Un diagramme de poudre ne donne pas suffisamment d'informations pour qu'on puisse affirmer l'unicité de la solution proposée. Elle est cependant en bon accord avec les faits expérimentaux observés et nous entreprenons une étude sur monocristal qui, donnant plus de renseignements, doit nous permettre de vérifier l'exactitude de cette structure.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

MAGNÉTISME. — *Étude magnétique de l'enrobage par pellicules de cobalt des grains de carbures de tungstène.* Note (*) de M. **Michel Toitot**, transmise par M. Louis Néel.

Les poudres destinées à la réalisation des carbures frittés doivent être fines, homogènes, de teneur et de granulométrie contrôlées. Une comparaison de leur état magnétique nous donne un repère précis correspondant aux différentes qualités exigées.

La dureté et surtout la résistance mécanique d'un carbure fritté dépendent, dans une large part, de l'homogénéité et de la finesse du liant utilisé, généralement du cobalt. Ce dernier doit se présenter, après frittage, sous la forme d'un film aussi fin et continu que possible. Cet état est obtenu en partant de mélange de poudres de cobalt et de carbures de tungstène, titane, etc. ayant subi un malaxage dans des broyeurs spéciaux. Progressivement, les grains de cobalt se trouvent ainsi déformés en pellicules par les grains de carbures, plus durs, et les enveloppent partiellement. Cet état de la matière est très difficile à contrôler. Le problème majeur consiste à rechercher une grandeur physique, dont la variation puisse donner un repère valable et sûr, de constance de la qualité.

Plusieurs études ont déjà été entreprises dans ce sens, et divers auteurs ont cherché à caractériser cet état d'enrobage des carbures par le cobalt, à l'aide de la méthode de dispersion des rayons X ([1]) : cette méthode reste d'interprétation délicate.

Des clichés, pris à l'aide d'un microscope électronique, sur des lots de poudre, ne donnent que peu d'informations. Il est pratiquement impossible de distinguer les pellicules de cobalt des grains de carbures, sur lesquels elles se fixent intimement.

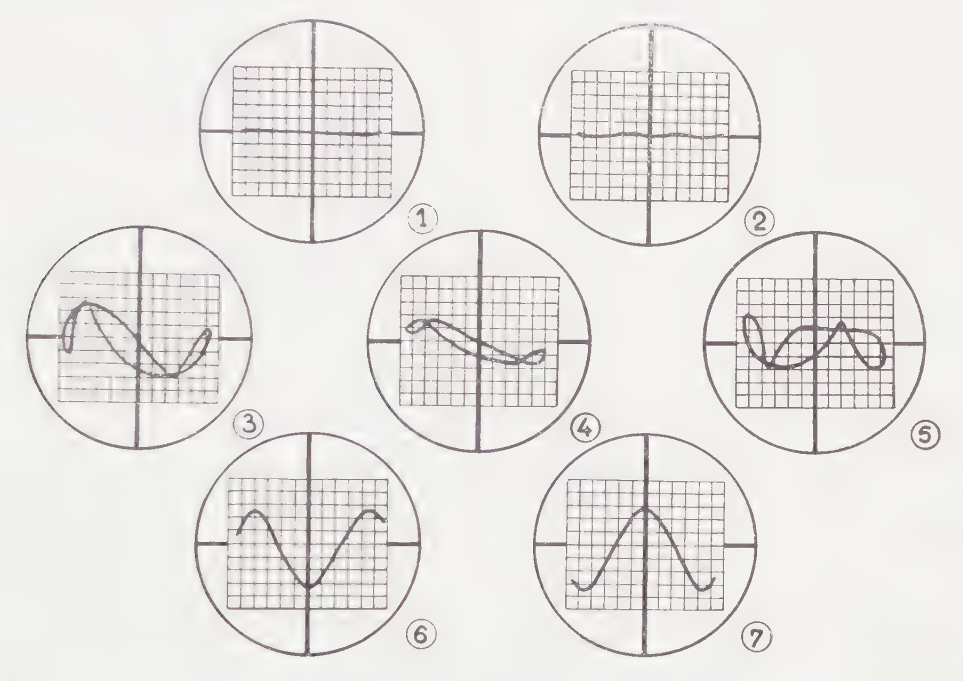
La méthode physique que nous proposons est basée sur les variations considérables des propriétés magnétiques et notamment du champ coercitif des substances ferromagnétiques en fonction de l'écrouissage ainsi que de la dimension et de la forme des grains. On sait par exemple qu'en passant de l'état massif à l'état de grains de l'ordre du millième de micron de diamètre, le champ coercitif du fer pur croît d'abord de 0,01 Oe jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 1000 Oe (pour des grains de l'ordre de 0,01 μ) et diminue ensuite pour tendre vers zéro, en même temps que le ferromagnétisme laisse place à une sorte de paramagnétisme (superparamagnétisme). Le cobalt se comporte de manière analogue. Des phénomènes du même genre se produisent aussi pour les films minces.

L'appareillage que nous utilisons se compose de deux jeux de bobines d'induction, soumises à des champs alternatifs à fréquence industrielle. La méthode employée s'apparente à une balance pour comparaison d'effets magnétiques. Chaque jeu de bobines comprend :

— une bobine inductrice créant en son centre un champ de 250 à 300 Oe;

— une bobine induite pour la mesure, et une bobine de compensation.

Les deux jeux de bobines peuvent contenir, chacun en leur centre, un tube de diamètre intérieur de 12 mm, et de longueur utile de 120 à 130 cm, renfermant un certain poids de poudre (80 g ± 40 mg). L'un correspond à l'échantillon « étalon », l'autre à l'échantillon pour la « mesure ». Les f. é. m., mises en opposition sont étudiées à l'aide d'un oscillographe cathodique. L'étude de l'état magnétique de la matière se fait en utilisant un balayage horizontal du spot, fonction du courant, c'est-à-dire du champ



magnétique entre bobine et échantillon, en retirant plus ou moins ce dernier. A deux cycles d'hystérésis semblables correspondra à chaque instant, pour un certain couplage magnétique, une opposition des f. é. m., et une droite apparaîtra sur l'écran. Pour des cycles d'hystérésis différents, il est impossible de réaliser l'opposition instantanée, de certaines fréquences harmoniques. Par variation du couplage, nous inscrirons alors la figure obtenue dans un rectangle de hauteur minimale. Cette hauteur, proportionnelle au taux d'harmoniques, sera utilisée pour caractériser la différence d'état existant entre les matières contenues dans les tubes M et E. Par expérience, il est possible d'établir un catalogue, et de différencier des états d'enrobage des carbures par le cobalt, ou encore, dans une certaine mesure, des états cristallins dissemblables (*fig.* 1, 2, 3 et 4).

L'étude de la teneur en cobalt se fait en utilisant le balayage classique en dents de scie, synchronisé sur la phase du champ excitateur. Le terme « fondamental » de la f. é. m. est proportionnel à l'aimantation de l'échan-

tillon. Pour un état magnétique donné, il nous renseigne sur la teneur en cobalt. Un système de filtrage élimine une grande partie des harmoniques. La distance entre l'axe origine et le sommet de la courbe en forme de sinusoïde nous renseigne en grandeur et en signe, sur l'écart de teneur en cobalt entre les échantillons E et M. Par un réglage judicieux du gain, il est possible par exemple de faire correspondre 0,5 % de cobalt, à une division (5 mm) (*fig.* 5, 6 et 7).

Grâce à la simplicité de l'appareil utilisé, cette méthode de vérification est très rapide. Elle permet de déceler :

— des variations du temps de malaxage, dans les broyeurs de quelques heures à une dizaine d'heures;

— des écarts de pourcentage de phases cubiques et hexagonales ± 10 % (avant malaxage);

— des différences de teneurs en cobalt (à états magnétiques identiques) de ± 0,2 %.

Exemples pratiques. — Échantillons de poudre étalon E et de mesure M, de même provenance, ayant des temps de malaxage fixes, soit 50 h pour M, variables pour E, soit : 50 h (*fig.* 1); 10 h (*fig.* 3); 40 h (*fig.* 4) (cette dernière figure est obtenue avec un gain 2,5 fois plus élevé).

— Échantillons de poudre à l'état brut, et ayant des états cristallins différents (*fig.* 5), E = 20 % de phase cubique, 80 % de phase hexagonale; M = 87 % de phase cubique, 13 % de phase hexagonale.

— Échantillons de poudre de même état magnétique, ayant des teneurs en cobalt de 7,5 % pour l'échantillon E, variable pour l'échantillon M, soit : 7,5 % (*fig.* 2); 6 % (*fig.* 6); 9 % (*fig.* 7).

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) W. Dawihl, *Microtecnic*, 6, n° 3, 1952, p. 165 à 175.

(*Laboratoire de la Société des Forges et Ateliers du Creusot.*)

ELECTRONIQUE. — *Sur les graphes de transfert d'un système linéaire.* Note (*) de MM. **Yutze Chow** et **Étienne Cassignol**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent une nouvelle méthode pour la construction du graphe de transfert d'un système linéaire basée sur le concept de « nœud nul ». Cette représentation permet d'unifier les diagrammes de Coates et de Mason. La méthode indiquée est ensuite appliquée à l'étude d'un amplificateur à transistor.

Plusieurs auteurs [Mason [1] et plus récemment Coates [2]] ont proposé diverses représentations d'un système linéaire basées sur les graphes de transfert. L'introduction du concept de « nœud nul » nous a amenés à concevoir un diagramme différent.

Soit le système d'équations algébriques linéaires suivant :

$$(1)\qquad \sum a_{kj} X_j = [illegible] \qquad (k = 1, 2, \ldots, n)$$

ou, en mettant en évidence le nœud source X_0.

$$(2)\qquad \sum a_{kj} X_j + a_{k0} X_0 = 0.$$

L'équation (2) sous forme matricielle, peut encore s'écrire, en supposant X_0 égal à l'unité :

$$(3)\qquad \begin{vmatrix} a_{10} & a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1n} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n0} & a_{n1} & a_{n2} & \ldots & a_{nn} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 \\ X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} N_1 \\ N_2 \\ \vdots \\ N_n \end{vmatrix}$$

avec

$$N_1 = N_2 = \ldots = N_n = 0.$$

Dans la méthode proposée, aux nœuds N_j représentant les variables nulles N_j ne sont rattachées que des branches convergentes; ces nœuds N_j seront par suite dénommés « nœuds puits nuls ».

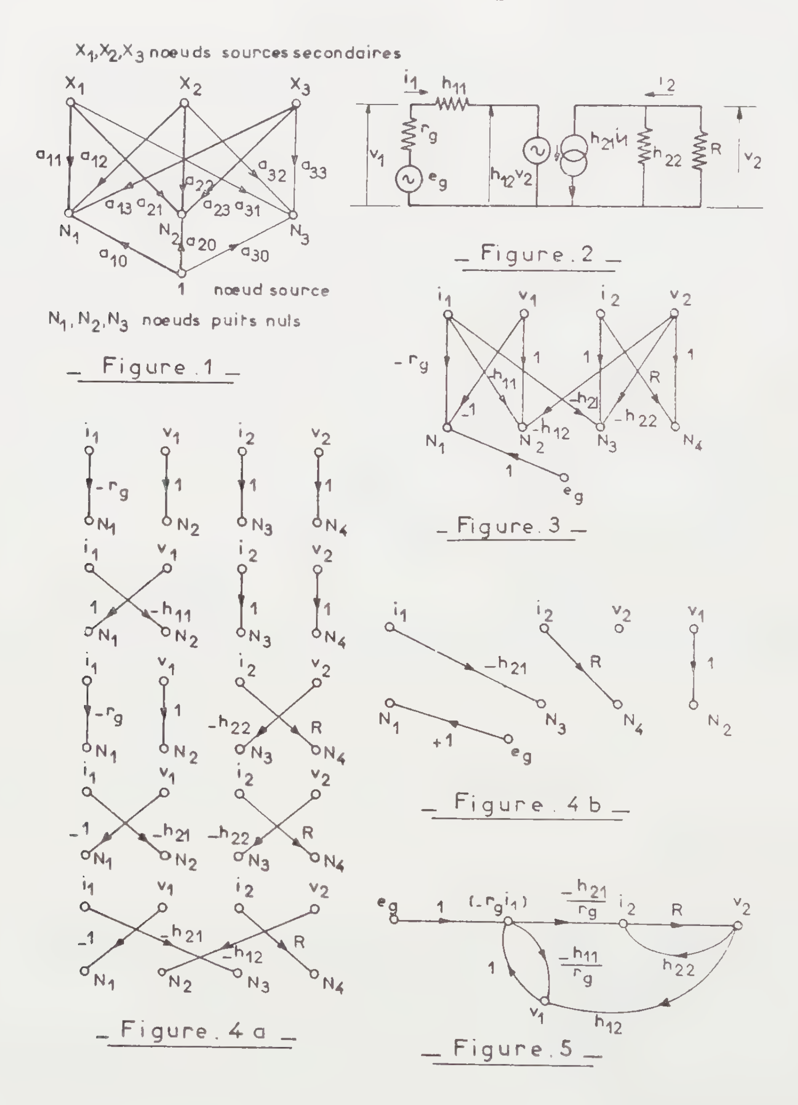
D'autre part, les nœuds X_j liés aux variables X_j ne possédant que des branches divergentes seront désignés par le terme « nœud source secondaire » par opposition à X_0, nœud source principale. De plus, a_{kj} et a_{k0} représentent respectivement les transmittances des branches connectant le nœud X_j au nœud N_k et le nœud source X_0 au nœud N_k.

La figure 1 indique le graphe du système d'équations (1) dans le cas où $n = 3$.

L'aspect général de la méthode proposée réside dans le fait qu'elle permet d'unifier les représentations de Mason et de Coates. En effet, il suffit de faire coïncider les nœuds N_j et X_j pour se ramener au graphe de Coates.

D'autre part, l'obtention du graphe de Mason est lié à un théorème démontré dans un précédent article ([3]) et que nous rappellerons ici pour plus de commodité :

On peut inverser toute branche de transmittance t dirigée vers un nœud nul si elle est issue d'un nœud source. La nouvelle valeur t' de la transmittance de la branche considérée sera telle que $tt' = -1$.



Le nœud obtenu après l'opération d'inversion ne représente plus une variable nulle.

Les propriétés ainsi mises en évidence permettent de conclure à certains avantages du diagramme proposé par rapport aux deux précédents.

Tout d'abord, le calcul de la transmittance d'un système s'effectuera à partir de la formule générale de Desoer ([4]) utilisée pour les graphes de Coates. Elle conduit, en effet, à une expression beaucoup plus simple ([2]), ([4]) que celle de la formule générale de Mason ([1]).

D'autre part, si l'on désire analyser un graphe résidu du graphe initial d'un système, il sera possible d'obtenir par la transformation simple indiquée précédemment le diagramme de Mason auquel on peut appliquer la méthode de duplication des nœuds ([5]). Par contre, le diagramme de Coates ne jouit pas de cette propriété de réduction.

Proposons-nous d'appliquer la méthode proposée à l'étude d'un amplificateur à transistor.

Le système d'équations régissant le circuit peut s'écrire

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} e_g - v_1 - r_g i_1 &= 0,\\ v_1 - h_{11} i_1 - h_{12} v_2 &= 0,\\ i_2 - h_{21} i_1 - h_{22} v_2 &= 0,\\ v_2 + \mathrm{R} i_2 &= 0. \end{aligned}\right.$$

La considération successive des équations du système ([4]) conduit à la construction systématique du graphe de transfert du circuit analysé (*fig.* 3).

La transmittance totale s'écrit en appliquant la relation générale de Desoer (*fig.* 4 *a* et 4 *b*).

$$(5)\qquad \mathrm{T} = \frac{v_2}{e_g} = \frac{-h_{21}\mathrm{R}}{h_{11} + r_g + h_{22}\mathrm{R} r_g + \Delta h \mathrm{R}}.$$

avec

$$\Delta h = h_{22} h_{11} - h_{12} h_{21}.$$

L'inversion des branches $\mathrm{N}_1\, i_1$, $\mathrm{N}_2\, v_2$, $\mathrm{N}_3\, i_2$, $\mathrm{N}_4\, v_2$, conduit au graphe de Mason (*fig.* 5).

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) S. J. Mason, *Proc. I. R. E.*, 41, 1953, p. 1144-1156; 44, 1956, p. 920-926.

(2) C. L. Coates, *I. R. E. Trans. on circuit Theory*, CT-6, 1959, p. 170-187.

(3) E. Cassignol et Y. Chow, *Onde Électrique*, septembre 1960.

(4) C. A. Desoer, *Proc. I. R. E.*, 48, 1960, p. 883-889.

(5) Y. Chow, *I. R. E. Trans. on circuit Theory*, CT-6, 1959, p. 233-234.

(6) E. Cassignol et J. Lagasse, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2856.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur deux phénomènes particuliers concernant les triodes à gaz.* Note de MM. **Georges Giralt** et **Pham Huu Hiep**, transmise par M. Charles Camichel.

Les deux phénomènes particuliers observés expérimentalement par les auteurs sur les triodes à gaz concernent d'une part le désamorçage du tube par application d'impulsions de polarité positive sur la grille et d'autre part, la transmission intégrale d'une charge à travers l'élément. Les auteurs décrivent les résultats expérimentaux et ébauchent un embryon de théorie.

En premier lieu, il a toujours été admis que la décharge d'une triode à gaz une fois amorcée, la grille de commande perdait tout pouvoir de contrôle sur la décharge par suite de la formation d'une gaine d'ions positifs qui joue le rôle d'écran électrique entre la grille et la décharge. Cependant, pour de faibles courants de décharge, on a pu interrompre la décharge en appliquant des impulsions fortement négatives sur la grille.

Nous avons pu constater, à partir du montage représenté sur la figure 1, que l'application d'impulsions positives sur la grille pouvait également interrompre ces décharges, dans des conditions déterminées, pour de faibles courants allant de quelques dizaines de milliampères à quelques milliampères. Ce phénomène a été observé jusqu'ici sur les thyratrons types PL 5727, PL 5696 et PL 6574. Les expériences se poursuivent sur d'autres types de tubes.

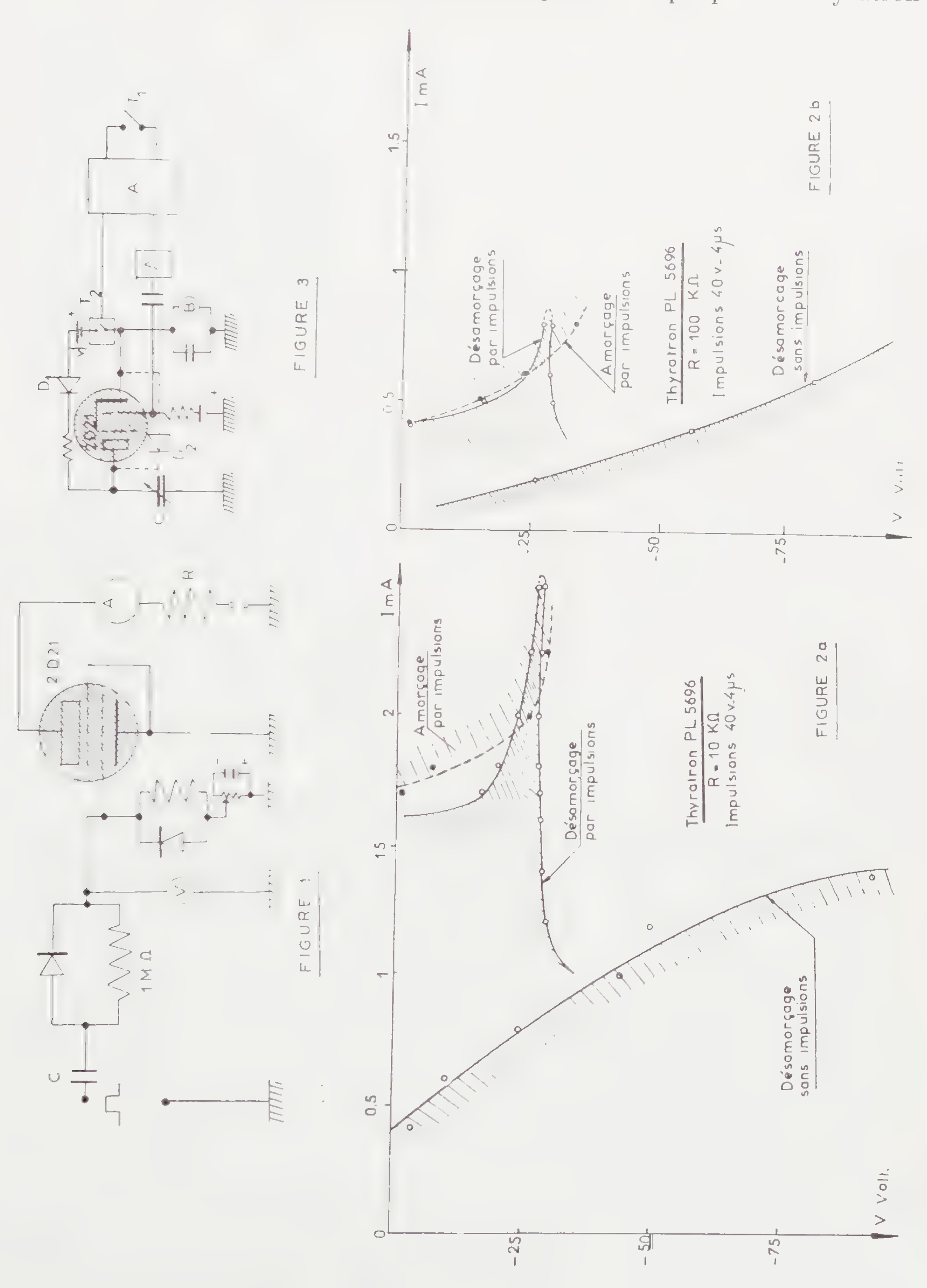
On peut trouver ainsi des plages de fonctionnement où l'impulsion positive envoyée sur la grille assure l'extinction totale du thyratron. Dans certains cas, par exemple pour le tube PL 5696 jusqu'ici étudié, la même impulsion peut bloquer et débloquer alternativement le thyratron. Quelques courbes-types expérimentales sont représentées sur les figures 2 *a* et 2 *b*.

Il est à remarquer que ces courbes varient dans le même type de thyratron d'un tube à un autre et dépendent de la stabilisation du chauffage des filaments et du degré d'utilisation du thyratron.

Dans les hypothèses qui peuvent être envisagées, les recherches que nous poursuivons sur les triodes à gaz doivent nous permettre de faire un choix cohérent. Nous pensons que, tout au moins pour certaines valeurs des paramètres tels que le courant, l'une des causes les plus vraisemblables de l'extinction du thyratron serait la dislocation de la charge d'espace ionique entourant la grille sous l'action des forces de répulsion créées par l'impulsion positive. La perturbation serait suffisante pour que la grille reprenne un contrôle partiel s'accélérant rapidement jusqu'au blocage.

En dernier lieu, nous avons pu transmettre intégralement une charge électrique à travers une triode à gaz par application d'une impulsion de forme et d'amplitude convenables sur sa grille de commande. L'intérêt

et la différence avec le dispositif analogue déjà étudié ([1]) réside dans le fait que la charge accumulée dans la capacité de plaque du thyratron



peut être intégralement transmise même lorsque la tension plaque-cathode qu'elle crée est très faible.

Le montage d'étude est basé sur une méthode de mesure différentielle qui permet une grande précision des mesures (*fig.* 3).

L'interrupteur T_1 fermé, le dispositif de commande A ferme, à travers le galvanomètre balistique B, le circuit de charge de la capacité C (interrupteur T_2) qui emmagasine une charge $q_1 = C\gamma$. Au bout d'une fraction de seconde, le dispositif A interrompt le circuit de charge et déclenche en même temps le circuit d'impulsions qui envoie une impulsion positive sur la grille du thyratron, celui-ci se débloque et il s'écoule une charge q_2 à travers le balistique B. La lecture de celui-ci donne la charge résiduelle de la capacité $q_1 - q_2$.

Ainsi, pour le cas type d'une capacité C = 10 000 pF et sous tension V variant de 0 à 40 V, nous avons trouvé une charge $q_1 - q_2$ nulle aux erreurs des appareils de mesure près (de l'ordre de 10^{-9} Cb) résultat qui permet d'affirmer que la capacité C s'est totalement déchargée à travers le thyratron.

Une hypothèse valable du phénomène est que l'impulsion positive reçue par la grille est suffisante pour provoquer l'ionisation de l'espace grille-cathode. Les ions formés vont neutraliser la charge d'espace électronique à la cathode, et les électrons cathodiques accélérés par la tension positive de l'anode peuvent alors venir librement neutraliser la charge anodique, d'où annulation de celle-ci.

Nous poursuivons l'étude entreprise pour éclaircir la réalité plus complexe des phénomènes et leur domaine d'utilisation. Il est important de signaler que pour certaines valeurs de C et de V, l'égalité $q_1 - q_2 = 0$ n'est obtenue que si l'on place aux bornes de la triode à gaz une diode D_2. En l'absence de celle-ci, on a $q_1 - q_2 < 0$.

(1) J. Lagasse, R. Lacoste et G. Giralt, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 412.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E. N. S. E. E. H., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Largeur de la résonance magnétique du niveau $4^3 P_1$ du zinc excité par bombardement électronique.* Note (*) de M. **Albert-David May**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note précédente nous avons décrit des expériences de résonance magnétique de niveaux atomiques excités par bombardement électronique dans le cas du zinc. Diverses durées de vie ont été ainsi déterminées ([1]). Mais des difficultés sont apparues dans le cas du niveau $4^3 P_1$. La durée de vie a été trouvée être de l'ordre de 10^{-6} s, beaucoup plus courte que $3\ 10^{-5}$ s, valeur trouvée par Brück ([2]). Nous nous sommes donc efforcés d'étudier systématiquement les causes d'élargissement de cette résonance.

1. Les premières cellules à bombardement électronique réalisées possédaient une distance cathode-plaque de l'ordre de 4 mm. La distance que parcourt un atome de zinc dans un temps de 3.10^{-5} s, est de l'ordre de 12 mm : à la température de l'expérience, le temps moyen séparant deux collisions contre les électrodes est plus court que la durée de vie de l'état $4^3 P_1$. Lors de la collision, l'atome retourne à l'état fondamental et la durée de vie de l'état excité se trouve artificiellement raccourcie. Nous avons donc réalisé des cellules de plus grandes dimensions dont la distance séparant la cathode de la plaque est de 30 mm.

2. La largeur limite de la courbe de résonance qu'on pourrait s'attendre à trouver d'après les résultats de Brück est de l'ordre de 5.10^{-3} gauss. Les inhomogénéités du champ H_0 doivent être inférieures à cette valeur dans le volume compris entre les électrodes. Des mesures réalisées à différentes fréquences montrent une augmentation de la valeur de la largeur limite lorsqu'on opère à des fréquences et par suite à des champs plus élevés. Cet effet doit donc être attribué à l'inhomogénéité du champ H_0 crée par deux bobines en position d'Helmholtz. L'extrapolation des différents résultats en champ nul permet d'éliminer l'influence de cet effet.

Le filament de chauffage de la cathode est construit de façon à éviter la production d'un champ magnétique parasite important. En outre, pour éliminer totalement cet effet, le circuit de chauffage est alimenté à l'aide d'une seule alternance du courant alternatif du secteur, et à l'aide d'un vibreur synchrone le galvanomètre d'observation n'est branché que pendant la demi-période où aucun courant ne circule, dans le circuit de chauffage.

3. L'élargissement résiduel des courbes de résonance pourrait être attribué à un effet des collisions zinc-zinc. Diverses expériences ont été faites en faisant varier la pression entre 10^{-4} et 10^{-2} mm Hg, en modifiant la température du four contenant la cellule à bombardement électronique. Nous n'avons constaté aucun changement de la largeur limite.

Ces différentes modifications expérimentales et corrections nous conduisent à une durée de vie de $1,0.10^{-5}$ s, trois fois plus courte que la valeur trouvée par Brück. D'autres causes d'élargissement doivent donc être cherchées. Mentionnons en particulier :

a. Existence dans le laboratoire d'un champ magnétique parasite à 50 périodes dû aux canalisations électriques et surtout aux différents transformateurs. La durée de vie étant très petite par rapport à 0, 02 s, ces variations alternatives du champ H_0 provoquent un élargissement appréciable de la raie. Un tel champ parasite de 10 mgauss suffit pour expliquer nos observations.

b. Inhomogénéité du champ de radiofréquence. Si les lignes de force du champ magnétique de radiofréquence ne sont pas rectilignes, un atome excité verra au cours de son déplacement une composante tournante du champ de radiofréquence, de fréquence légèrement différente ([3]). Comme il n'y a pas de collision pendant la durée de vie de l'état excité, cet effet ne peut pas être pris en moyenne ([4]). Les électrodes métalliques placées à l'intérieur de la cellule produisent une distorsion des lignes de force du champ magnétique de radiofréquence, distorsion qu'il est très difficile d'évaluer. Nous avons calculé à titre d'exemple que lorsque les lignes de forces tournent de 30° dans un espace de 1 cm, il se produit un élargissement de l'ordre de grandeur de la largeur naturelle du niveau $4^3\,P_1$.

Ces deux effets peuvent être difficilement évalués, et il n'est guère possible d'affirmer au cours d'une expérience qu'ils sont parfaitement corrigés. La mesure précise d'une durée de vie d'un état excité par résonance magnétique est donc difficile lorsque la durée de vie est supérieure à 10^{-5} s.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

([1]) A. D. May, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3616.
([2]) H. Brück, *Thèse*, Paris, 1942.
([3]) S. Millman, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 628.
([4]) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 496.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure de bande du rutile déduite des propriétés optiques et électriques.* Note (*) de MM. **Philippe Moch**, **Minko Balkanski** et **Pierre Aigrain**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons étudié les propriétés optiques du rutile à la température ordinaire et à 77° K.

L'analyse des résultats de ces expériences, combinée avec des données sur la conductivité déjà publiées par Cronemeyer (1), nous conduit à proposer un modèle pour la structure de bande du rutile au centre de la zone de Brillouin.

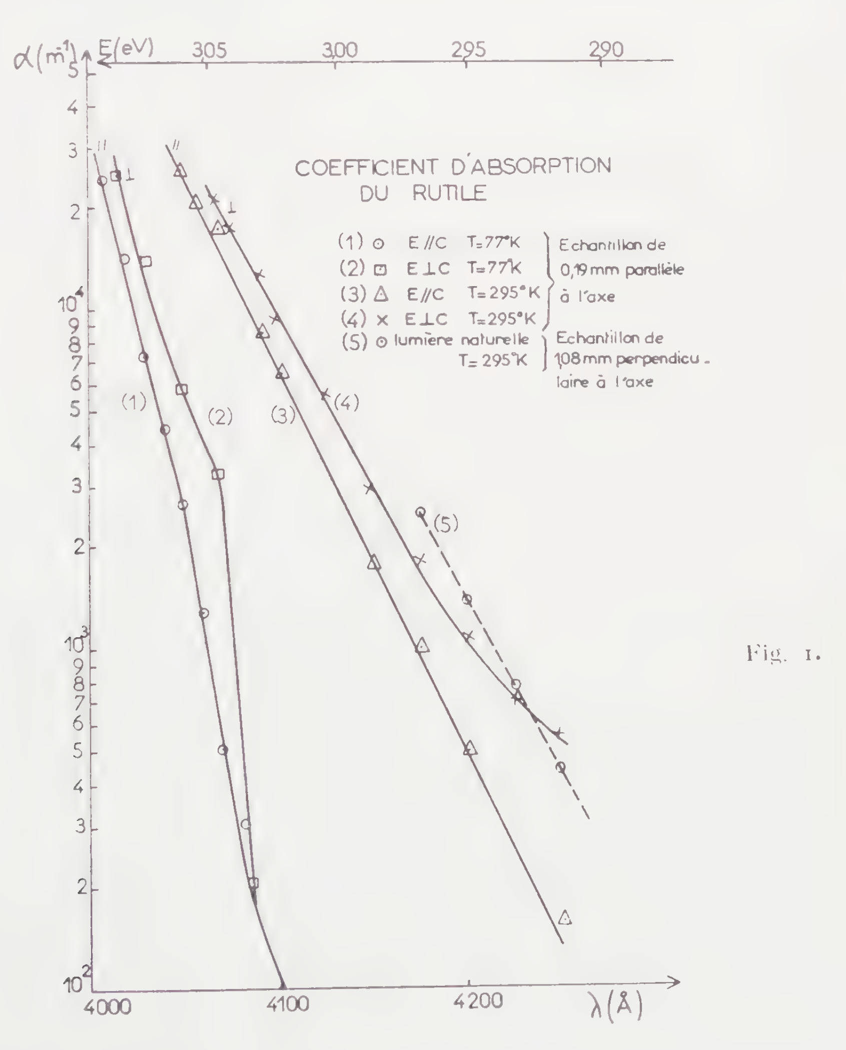


Fig. 1.

Les expériences ont porté, d'une part, sur la mesure de la transmission de monocristaux taillés en lames minces (0,19 et 1,08 mm), et d'autre part, sur la mesure du coefficient de réflexion et de transmission en incidence normale de couches minces évaporées.

Des premières expériences, on peut déduire directement le coefficient d'absorption, dans la gamme où celui-ci ne dépasse pas 3.10^4 m^{-1}, puisque l'indice de réfraction est connu par ailleurs. Le résultat est indiqué sur la figure 1 où les notations $E/\!/c$, $E\perp c$ se réfèrent à la polarisation de la lumière par rapport à l'axe c du cristal quadratique. On remarque un dichroïsme : la limite d'absorption définie par $\alpha = 5.10^{+3}$ m^{-1}, pour $E/\!/c$ se situe à une énergie supérieure de $1{,}15.10^{-2}$ eV à celle pour $E\perp c$. De plus, cette limite varie avec la température (de $5{,}5.10^{-2}$ eV environ entre 300 et 77° K), et l'absorption croît plus vite avec l'énergie aux basses températures.

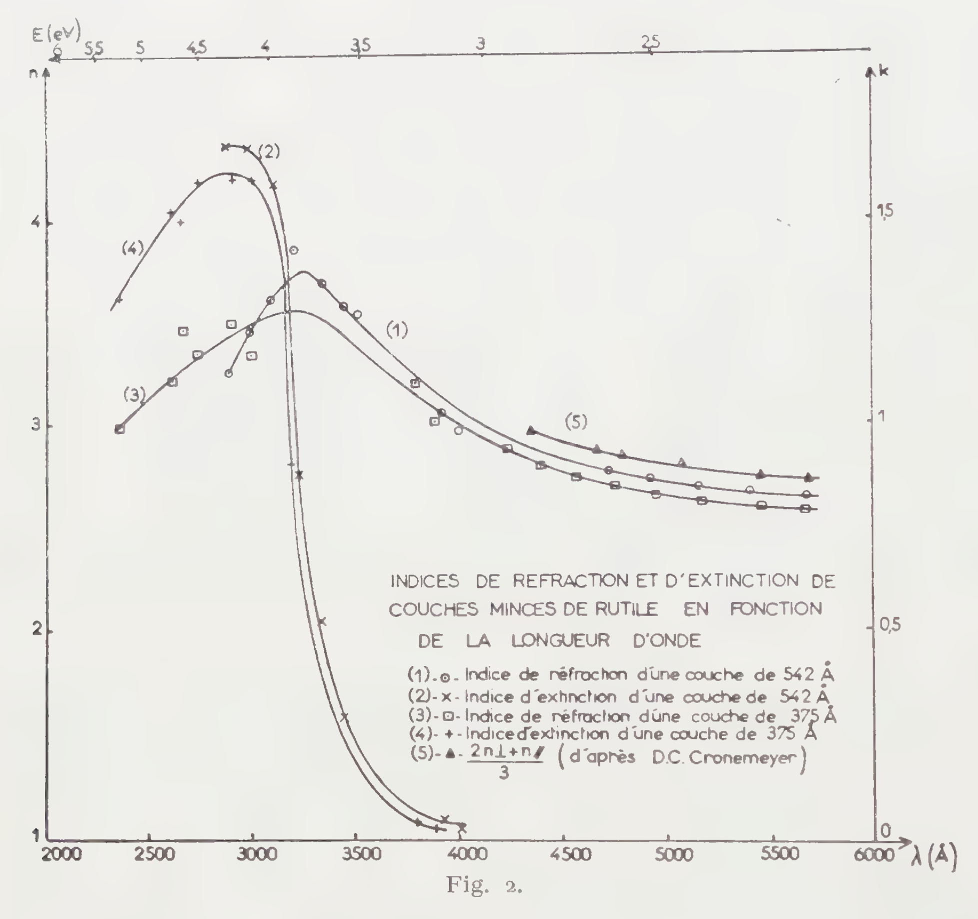


Fig. 2.

Des expériences sur les couches minces, on peut déduire les coefficients d'extinction k et l'indice n grâce à une analyse classique. Les résultats sont donnés sur la figure 2. On remarque une remontée rapide de k pour $\lambda \simeq 3\,200$ Å (E = 3,80 eV); k passe par un maximum assez plat et reste important à 2 500 Å (5 eV).

Ces résultats sont à rappocher de ceux de D. C. Cronemeyer qui a montré que l'énergie d'activation de conductivité calculée par $\sigma \propto \exp-(W/kT)$ passait d'une valeur $W_0 = 1{,}526$ eV pour $T < 1150°$ K à 1,83 eV pour $T > 1150°$ K. Par ailleurs, il a observé deux maximums de réponse photoconductrice à 3 et 3,3 eV.

Tous ces résultats peuvent s'interpréter d'après le modèle de la figure 3. On s'attend à ce que la bande de valence soit une bande $2p$ de l'oxygène, d'ailleurs dédoublée par le champ cristallin presque cubique en deux bandes que nous admettrons séparées de $1,15.10^{-2}$ eV, ce qui explique le dichroïsme. Cette bande serait très étroite (faible mobilité des trous).

Les bandes de conduction seraient d'une part une bande étroite $3d$ du titane probablement détriplée par le champ cristallin, mais les sous-bandes correspondantes se recouvrent probablement. Cette bande serait responsable de la conductivité pour $T < 1150°$ K, les transitions bande de valence

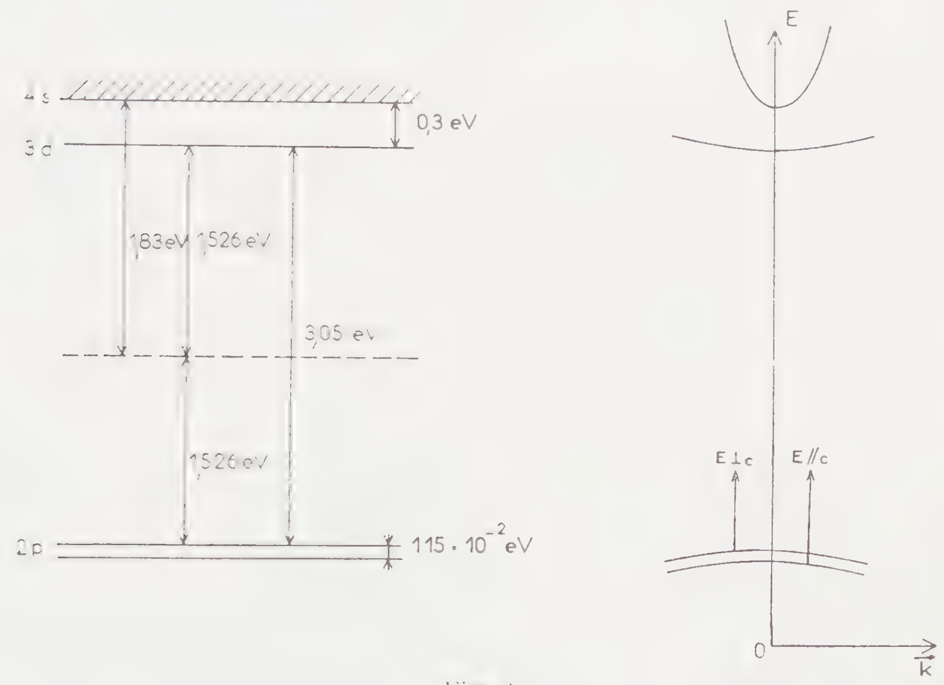


Fig. 3.

vers la bande de conduction $3d$ donneraient lieu au seuil d'absorption à 4 200 Å et à la photoconductivité vers cette même longueur d'onde.

D'autre part, à haute température, il apparaît des électrons beaucoup plus mobiles dans la bande large $4s$ dont le bas est situé vers 3,3 eV. On comprend l'apparition d'une énergie d'activation de 1,83 eV, et d'un seuil d'absorption à 3 800 Å suivi d'une absorption continue dans une bande très large. La photoconductivité à 3,3 eV s'explique aussi par le même modèle.

Il conviendrait de poursuivre ces mesures avec une meilleure résolution et à plus basses températures, surtout dans la gamme des 4 000 Å, où les deux méthodes citées sont toutes deux imprécises.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(¹) D. C. Cronemeyer, *Technical Report* 46, *Laboratory for Insulation Research*, M.I.T., August, 1951.

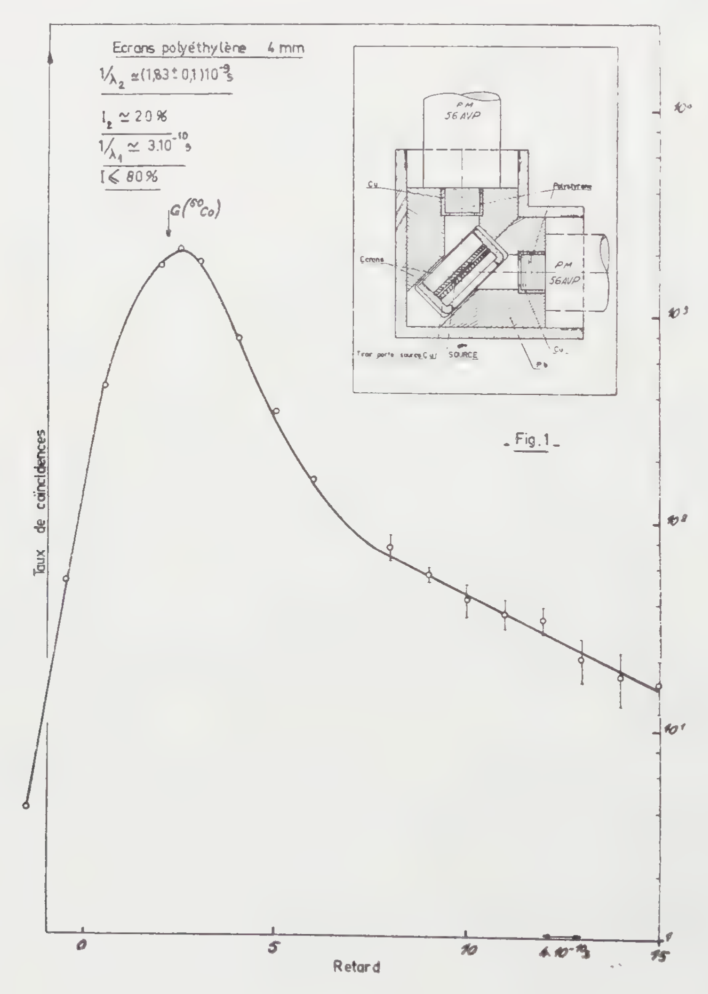
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude du temps de vie des positons dans les métaux.* Note (*) de Mme **Nicole Longequeue**, transmise par M. Louis Néel.

La distribution dans le temps du rayonnement d'annihilation dû à l'absorption des positons dans les solides a été étudiée par une méthode de coïncidences. Nous avons trouvé deux vies moyennes des positons dans les métaux, une courte ($1/\lambda_1 \simeq 10^{-10}$ s) et une longue ($1/\lambda_2 \sim 7.10^{-10}$ s).

L'étude de l'annihilation des positons dans les solides a été réalisée par divers auteurs ([1]), ([2]). Ils ont trouvé deux catégories de corps :

1° Les métaux pour lesquels le temps de vie du positon dans le métal varie de 1,2 à $1,5.10^{-10}$ s;

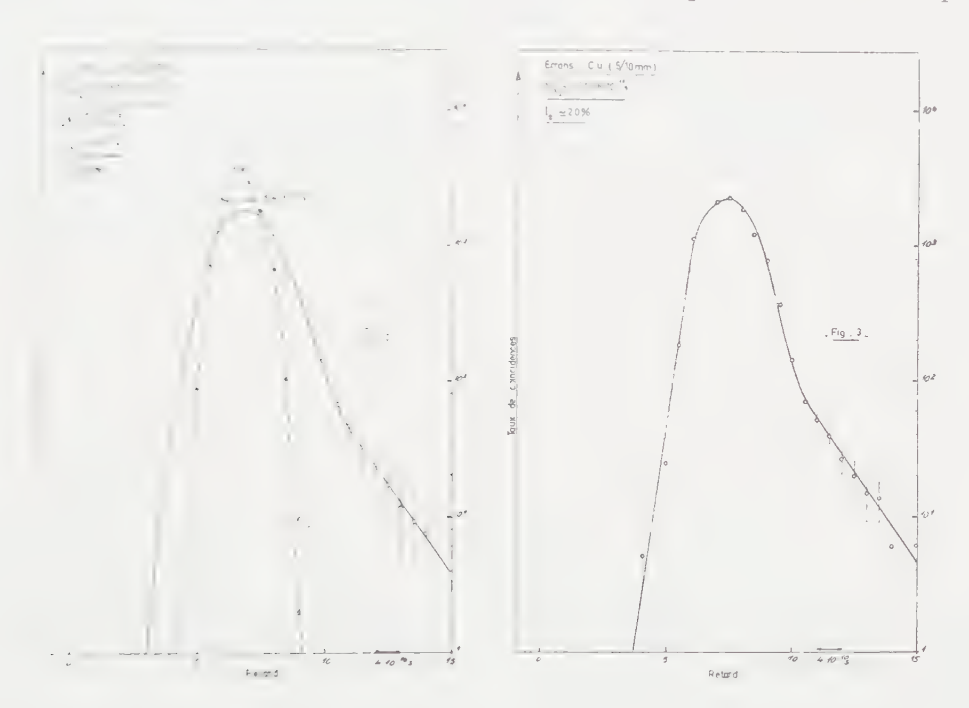
2° Certains corps non métalliques (« téflon », quartz fondu, etc.) pour lesquels ils observent deux vies moyennes distinctes; l'une de l'ordre de quelque 10^{-10} s et l'autre plus longue ($1/\lambda_1$) de l'ordre de quelque 10^{-9} s. La proportion (I_2) de la période longue est en général de l'ordre de 30 %.



- Fig. 1 -

Nous avons étudié divers corps non métalliques (« téflon », quartz fondu, polyéthylène) et quelques métaux. Pour les premiers, nos résultats sont sensiblement en accord avec ceux déjà publiés. Au contraire, pour les métaux, au lieu de la seule période, de l'ordre de quelque 10^{-10} s admise actuellement, nous avons trouvé l'existence de deux périodes : l'une courte ($\simeq 10^{-10}$ s), l'autre plus longue ($\simeq 7.10^{-10}$ s) correspondant à une intensité de 10 à 20 %.

Principe de l'appareillage. — La source de positons est constituée de ^{22}Na (500 µC environ) déposée sur support de mica de 600 g/cm² afin que le nombre d'annihilations se produisant dans le support soit négligeable (< 1 %). Deux écrans du corps à étudier, d'épaisseur suffisante pour



que tous les positons s'y annihilent, sont placés de part et d'autre de la source. Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure 1. Le système de détection est constitué de scintillateurs plastiques (polystyrène) et de photomultiplicateurs radiotechniques 56 AVP. Le temps de vie des positons est déterminé en mettant en coïncidence, d'une part, l'impulsion correspondant au γ de 1,27 MeV, émis simultanément avec le positon et, d'autre part, celle correspondant à un γ d'annihilation de 0,511 MeV. Le dispositif de coïncidence utilisé est celui de R. Van Zurk (3). L'appareil a été éprouvé en mesurant la période du niveau excité de ^{199}Hg.

Résultats. — La période longue a été déterminée par la mesure de la pente de la droite apparaissant en fin de courbe en tracé semi-logarithmique. La période courte a été obtenue par la mesure du déplacement du centre de gravité de la courbe de coïncidences retardées par rapport à celui d'une

courbe de coïncidences simultanées obtenue par les coïncidences entre les γ du ^{60}Co.

1° *Corps non métalliques.* — Les résultats sont donnés dans le tableau I :

TABLEAU I.

	$\frac{1}{\lambda_2}$ (10^{-9} s).	I_2 (%)	$\frac{1}{\lambda_1}$ (10^{-10} s).	I_1 (%)
Quartz fondu	$1{,}74 \pm 0{,}15$	32	$\simeq 3$	$\lesssim 70$
« Téflon » (Villot)...	$1{,}76 \pm 0{,}1$	20	$\simeq 1{,}3$	$\lesssim 80$
Polyéthylène........	$1{,}83 \pm 0{,}1$	20	$\simeq 3$	$\lesssim 80$

Ils sont pour le quartz fondu et le polyéthylène (*fig.* 1) en accord avec ceux de Bell (¹). La différence de provenance et de pureté explique les différences observées pour le « téflon ».

2° *Métaux.* — Les courbes obtenues sont représentées (*fig.* 2 et 3) et les résultats donnés sur le tableau II. Ces résultats font apparaître la présence de deux périodes : l'une longue de l'ordre de 7.10^{-10} s, l'autre plus courte de l'ordre de 10^{-10} s. Cette dernière valeur ne représente qu'un ordre de grandeur car l'imprécision sur le temps zéro ne nous permet pas de mesurer des périodes inférieures à 10^{-10} s.

TABLEAU II.

	$\frac{1}{\lambda_2}$ (10^{-10} s).	I_2 (%)	$\frac{1}{\lambda_1}$ (10^{-10} s).	I_1 (%)
Au	$6{,}6 \pm 0{,}3$	30	1	< 70
Al............	10 ± 2	10	1	< 90
Cu	$7 + 0{,}6$	20	1	< 80

En résumé, le temps de résolution du sélecteur à coïncidences utilisé ($5{,}4.10^{-10}$ s) nous a permis de mettre en évidence la présence de deux périodes distinctes pour les métaux. Elles semblent représenter la décomposition de la courbe unique observée précédemment. L'annihilation des positons dans les métaux et les corps non métalliques ne présenterait donc aucune différence fondamentale.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(¹) R. E. BELL et R. L. GRAHAM, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 644.

(²) R. E. GREEN et R. E. BELL, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 398.

(³) R. VAN ZURK, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 385.

(*Laboratoires de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences et du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Association des molécules de l'heptyne-1 et du deutéro-1-heptyne-1 avec elles-mêmes et avec les solvants accepteurs de protons.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, MM. **Pham-Van-Huong** et **Jean Lascombe**, transmise par M. Paul Pascal.

Auto-association de l'heptyne-1. — La figure 1 montre que l'heptyne-1 pur contient à — 70° C deux sortes de molécules : des molécules libres ($\nu_{H-C\equiv}$ à 3 306 cm^{-1}) et des molécules associées dans lesquelles la triple liaison joue le rôle d'accepteur de protons. A la température ordinaire, la présence d'un épaulement vers les basses fréquences prouve que les deux espèces de molécules existent encore. L'effet de la concentration sur la forme de la bande nous a permis de confirmer cette interprétation [1]. Le caractère accepteur de protons de la triple liaison avait été déjà signalé [2], [3].

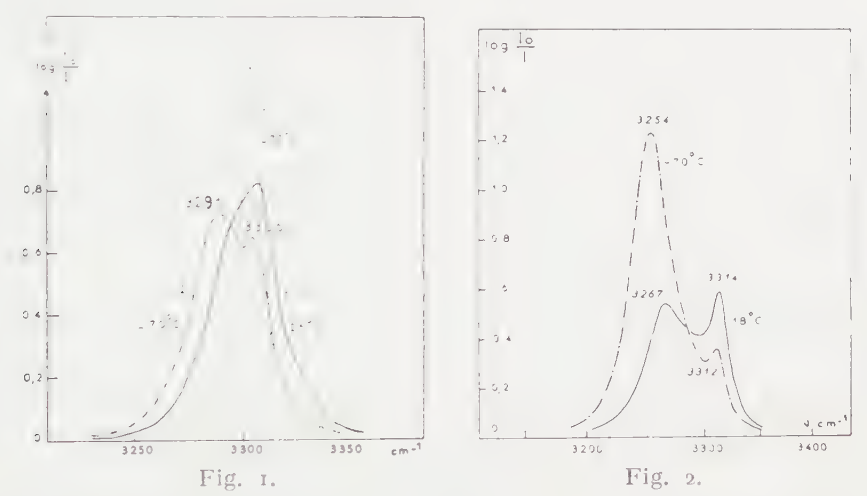


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Effet de température sur le spectre de vibration $\nu_{H-C\equiv}$ de l'heptyne-1.
1, à + 26° C liquide pur; 2, à — 70° C liquide pur; 3, à — 70° C solution dans CS_2;
Épaisseur de cuve d'absorption : 12 μ;
spectromètre Perkin-Elmer 21, prisme CaF_2, fente spectrale : 7 cm^{-1}.

Fig. 2. — Effet de température
sur la bande d'absorption $\nu_{H-C\equiv}$ de l'heptyne-1 dissous dans l'éther éthylique.
1, à + 18° C; 2, à — 70° C.
Concentration : 0,2 M/l; épaisseur de cuve d'absorption : 0,3 mm;
spectromètre « Perkin-Elmer 21 »; prisme CaF_2, fente spectrale : 7 cm^{-1}.

Association de l'heptyne-1 avec les accepteurs de protons. — La figure 2 représente les bandes d'absorption $\nu_{H-C\equiv}$ de l'heptyne-1 dissous dans l'éther éthylique. Elle permet d'attribuer la bande de plus basse fréquence aux molécules d'heptyne-1 associées avec l'accepteur de protons, l'autre aux molécules libres. Nous avons confirmé cette interprétation par la méthode des solvants mixtes [1], [4].

Les spectres de l'heptyne-1 en solution diluée dans une série de solvants purs accepteurs de protons sont représentés dans les figures 3, 4 et 5.

Pour les éthers oxydes, la proportion de molécules associées augmente avec le nombre de groupements accepteurs C—O—C par unité de volume (*fig.* 3). Dans la série des cétones (*fig.* 4) et des amines tertiaires

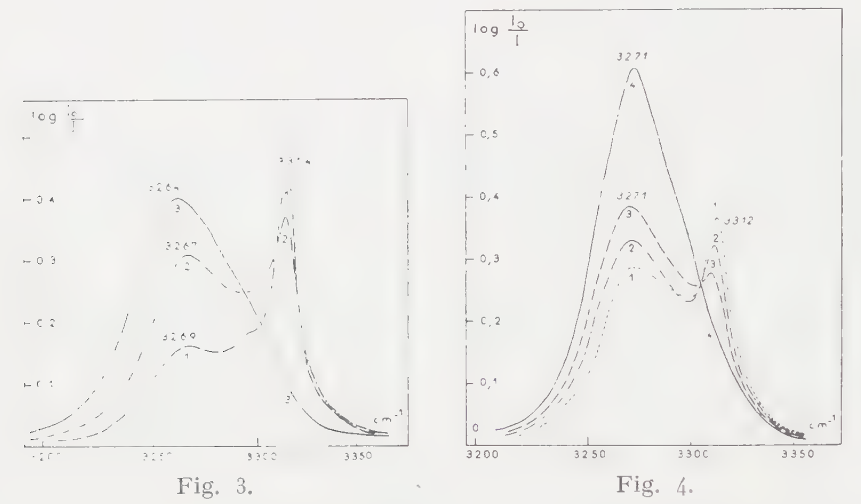


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Bande d'absorption $\nu_{H-C\equiv}$ de l'heptyne-1 dissous dans les éthers. 1, dans l'éther butylique; 2, dans l'éther éthylique; 3, dans le dioxane. Concentration des solutions : 0,25 M/l; épaisseur de cuve d'absorption : 0,15 mm; spectromètre « Perkin-Elmer 112 »; prisme LiF, fente spectrale : 4 cm⁻¹.

Fig. 4. — Bande d'absorption $\nu_{H-C\equiv}$ de l'heptyne-1 dissous dans les cétones. 1, dans la dibutylcétone; 2, dans la dipropylcétone; 3, dans la diéthylcétone; 4, dans l'acétone. Concentration : 0,25 M/l; épaisseur de cuve d'absorption : 0,15 mm; spectromètre « Perkin-Elmer 112 »; prisme LiF, fente spectrale 4 cm⁻¹.

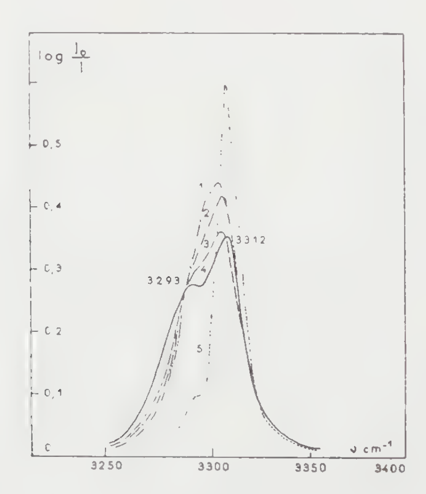


Fig. 5. — Bande d'absorption $\nu_{H-C\equiv}$ de l'heptyne-1 dissous dans les carbures aromatiques. 1, dans le benzène; 2, dans le toluène; 3, dans le 1.2-diméthylbenzène; 4, dans le 1.3.5-triméthylbenzène; 5, dans le tétrachlorure de carbone. Concentration : 0,25 M/l; épaisseur de cuve d'absorption : 0,15 mm; spectromètre « Perkin-Elmer 112 »; prisme LiF, fente spectrale : 4 cm⁻¹.

l'évolution des deux bandes, libre et associée, est analogue. Enfin dans le cas des molécules aromatiques envisagées (*fig.* 5), sauf pour le mésitylène, on n'observe qu'une bande dont la dissymétrie prouve cependant l'existence des molécules associées; la proportion des molécules associées augmente avec la basicité des carbures [5].

Comportement du deutério-1-heptyne-1. — A première vue, la bande $\nu_{D-C\equiv}$ se comporte comme la bande $\nu_{H-C\equiv}$. Cependant, dans la molécule de deutério-1-heptyne-1, il y a couplage mécanique des vibrations $\nu_{(C\equiv C)_D}$ et $\nu_{D-C\equiv}$ de fréquence voisine et de même symétrie. Ce fait entraîne une variation de la fréquence $\nu_{(C\equiv C)_D}$ quand il y a formation de complexe moléculaire entre le deutério-1-heptyne-1 et un solvant accepteur de protons [1]; cette variation ne se produit pas pour la vibration $(C\equiv C)_H$ de l'heptyne-1.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) M.-L. Josien, J. Lascombe et Pham-Van-Huong, Communication au *Congrès du G. A. M. S.*, Paris, juin 1960.

(2) D. Cook, Y. Lupien et W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 34, 1956, p. 957.

(3) P. R. Schleyer, D. S. Trifan et R. Bacskai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6691.

(4) J. Lascombe, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

(5) M.-L. Josien et G. Sourisseau, *Symposium sur la Liaison Hydrogène*, Ljubljana, 1957; *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, 1959, p. 129.

CHIMIE DES RAYONNEMENTS. — *Comparaison de spectrogrammes de masse de l'éthylène à différentes pressions.* Note de Mme **Lydia Reinisch**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la spectroscopie de masse à pression élevée, la séquence de décomposition monomoléculaire de l'ion parent se trouve entravée par les réactions ion-molécule et les chocs désactivants. Le spectre de masse dans ces conditions s'arrête aux produits de décomposition premiers de l'ion parent.

Récemment a paru une étude de Melton et Rudolph ([1]) concernant la spectroscopie de masse de l'éthylène par particules α. Les pressions dans la chambre d'ionisation s'échelonnaient de 0,01 à 0,1 mm de mercure. Ce spectrogramme est formé en majeure partie d'ions lourds ayant une masse supérieure à celle de l'éthylène — provenant donc de réactions ion-molécule — et s'enrichit en ions lourds au fur et à mesure que la pression augmente. Ce spectre ne contient comme uniques ions de décomposition de C_2H_4 que $C_2H_3^+$ et $C_2H_2^+$. Les auteurs remarquent explicitement qu'ils n'ont observé les ions C_2^+ et C_2H^+ qu'en quantités négligeables et qu'ils ne détectent aucun ion provenant d'une réaction ion-molécule à partir de ces ions. Ce fait devient immédiatement compréhensible lorsqu'on représente, sur la base des potentiels d'apparition, la filiation des ions en spectroscopie de masse ordinaire, c'est-à-dire dans celle qui s'effectue à une pression de 10^{-5} mm de mercure (*fig.* 1).

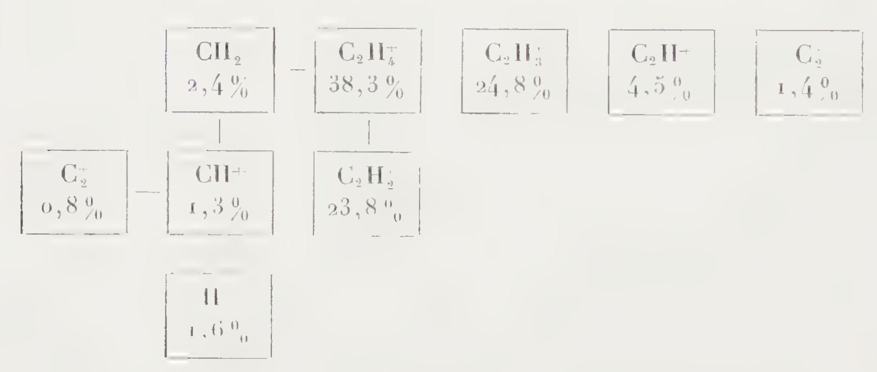


Fig. 1. — Décomposition de l'ion parent dans le spectre de masse de l'éthylène à 10^{-5} mm de mercure.

Nous voyons donc que seuls apparaissent les ions premiers de la décomposition lorsqu'il s'agit de la coupure d'une liaison simple et que la coupure de la double liaison est complètement supprimée, probablement parce qu'elle s'effectue dans un laps de temps plus long qu'une coupure de liaison simple.

Il n'est pas possible d'aboutir à une comparaison quantitative entre les spectres de Melton et Rudolph et le spectre de masse fait dans les conditions habituelles, étant donné que l'agent ionisant — particules α

dans un cas, électrons dans l'autre — n'est pas le même. Il existe par contre une étude de spectroscopie de masse par électrons à une pression supérieure à 10^{-3} mm de mercure. La valeur exacte de cette pression n'est pas connue. Les auteurs (²) indiquent seulement que la pression dans le réservoir était d'environ 10 mm de mercure : la pression dans la chambre d'ionisation était alors sans doute de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure. Dans ces conditions on observe le spectre de masse suivant (*fig.* 2) :

$C_2H_4^+$ 45 % — $C_2H_3^+$ 27,2 % — C_2H^+ 2,7 % — C_2^+ 0,5 %

$C_2H_5^+$ 21,3 %

Fig. 2. — Spectre de masse de l'éthylène vers 10^{-3} mm de mercure.

On remarque que, en ce qui concerne l'apparition des ions fragments, le spectre n° 2 se place entre le spectre n° 1 et le spectre de Melton et Rudolph : comme dans celui-ci la coupure de la double liaison n'a pas lieu; cependant la filiation de l'ion $C_2H_3^+$ n'est pas entièrement supprimée, mais seulement diminuée. L'abondance de C_2H^+ se trouve de ce fait augmentée. Entre les spectres nᵒˢ 1 et 2 une comparaison quantitative est possible. Additionnons les ions provenant d'une même filiation dans les deux cas :

		Spectre n° 1.		Spectre n° 2.
1.				
	$C_2H_4^+$	38,3 %		45 %
	CH_2^+	2,4	$C_3H_5^+$ (*)	1
	CH^+	1,3		
	C^+	1,6		
	H^+	0,8		
	TOTAL	44,4		46
2.				
	$C_2H_3^+$	24,8		27,2
	C_2H^+	4,5		2,7
	C_2^+	1,4		0,5
	$C_2H_5^+$ (**)	0,8		1,5
	TOTAL	31,5		31,9
3.				
	$C_2H_5^+$	23,8		21,3

(*) $C_3H_5^+$ (provenant de $C_2H_4^+ + C_2H_4 \rightarrow C_3H_5^+ + CH_3$).
(**) $C_2H_5^+$ (provenant de $C_2H_3^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2$).

Nous voyons donc que la somme dans chaque lignée de filiation reste constante. Ce résultat s'explique aisément si l'on admet que, dans la spectroscopie de masse à pression élevée, la décomposition monomoléculaire

de l'ion parent, considéré dans la théorie d'Eyring (3) comme un système isolé, se trouve entravée par les réactions ion-molécule et les chocs désactivants. Aux pressions envisagées ici, il semble que ce soient surtout les chocs désactivants qui arrêtent la fragmentation de l'ion parent, puisque les ions ayant une masse supérieure à 28 et provenant donc d'une réaction ion-molécule n'existent qu'en faible quantité dans le spectre n° 2.

Ainsi se trouve étayée une hypothèse que nous avons admise ailleurs dans une étude sur la radiolyse et la spectroscopie de masse (4), à savoir que l'interprétation qualitative et quantitative des effets de radiolyse est possible à partir d'une distribution initiale d'ions et de radicaux conjointement créés, qui n'est pas celle qu'on observe en spectroscopie de masse ordinaire, mais qui s'en déduit lorsqu'on arrête la cascade de décompositions monomoléculaires de l'ion parent aux produits de décomposition premiers.

(1) C. E. Melton et P. S. Rudolph, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1128.

(2) F. H. Field, J. L. Franklin et F. W. Lampe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2419.

(3) H. M. Rosenstock, A. L. Wahrhaftig et H. Eyring, *Techn. Rep.*, n° 11, Univ. Utah, Salt Lake City, 1952; M. B. Wallenstein, *Ph. D. Th.*, Univ. Utah, 1951; A. Kropf, E. M. Eyring, A. L. Wahrhaftig et H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 149.

(4) L. Reinisch, à paraître dans *J. Chim. Phys.*

METALLOGRAPHIE. — *Purification du cuivre par la méthode de la zone fondue.* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le cuivre désoxydé et de haute conductibilité (O. F. H. C.) a été purifié par la méthode de la « zone fondue » en nacelle de graphite de pureté nucléaire et sous atmosphère d'argon purifié.

La nacelle subit au préalable un traitement de dégazage. Elle repose sur des galets de silice dans un tube de silice transparente où règne le vide secondaire. On la porte à 1 200-1 300° C par chauffage à haute fréquence pendant 6 h environ. En fin de traitement, on introduit dans le tube une atmosphère d'argon purifié.

Après chargement de la nacelle, on remplit l'enceinte d'argon purifié sous une pression de 60 cm de mercure environ. Des copeaux de zirconium sont chauffés au rouge pour purifier une dernière fois l'atmosphère.

Au moyen d'un chauffage par courant de haute fréquence, on obtient en tête du lingot (longueur, 38 cm; section, 2,5 cm^2) une zone fondue d'environ 35 mm de longueur qu'on déplace vers l'autre extrémité à la vitesse de 32 mm/h, en faisant progresser le tube de silice transparente dans l'enroulement inducteur fixe.

Après six passages de la zone fondue, le lingot est sorti pour prélever des échantillons. La purification est suivie par la mesure de la résistance électrique relative, à la température de l'hydrogène liquide et à la température de 20° C, des divers échantillons recuits à 500° C sous vide secondaire après laminage [1] (tableau I).

Tableau I.

Valeurs du rapport $\rho_H = (R_{H_2}/R_{20^\circ C})$ *pour les bandes de* $40/100^e$ *de millimètre d'épaisseur.*

Cuivre O. F. H. C.	Cuivre de zone fondue, six passages (la tête du lingot est prise pour origine).		
	1-2 cm	16-17 cm	36-37 cm (queue)
70.10^{-4}	$54,2.10^{-4}$	$50,5.10^{-4}$	605.10^{-4}

On peut constater qu'on obtient une purification du métal d'origine. Le rapport ρ_H étant plus élevé en tête qu'au milieu du lingot, on peut penser qu'il y a ségrégation en tête du lingot d'une impureté à diagramme inverse, dont le coefficient de partage entre le solide et le liquide est supérieur à 1. Par ailleurs, la queue du lingot apparaît très impure, ce qui confirme la micrographie, qui révèle un véritable alliage.

Un deuxième lingot purifié dans les mêmes conditions donne un métal de pureté très voisine.

La mise en évidence d'une ségrégation inverse de certaines impuretés nous a conduit à prendre les parties centrales de ces deux lingots, pour en former un troisième, destiné à être purifié par « zone fondue » dans les mêmes conditions. Après six passages de la zone fondue, des échantillons sont prélevés tout au long du lingot, laminés et tréfilés à la température ambiante en fils de 1 mm de diamètre environ. Ces fils sont recuits à 500° C sous vide secondaire de 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure. La variation de la résistance relative $\rho_{H} = (R_{H_2}/R_{20^{\circ}C})$ en fonction de la position de la prise, comptée

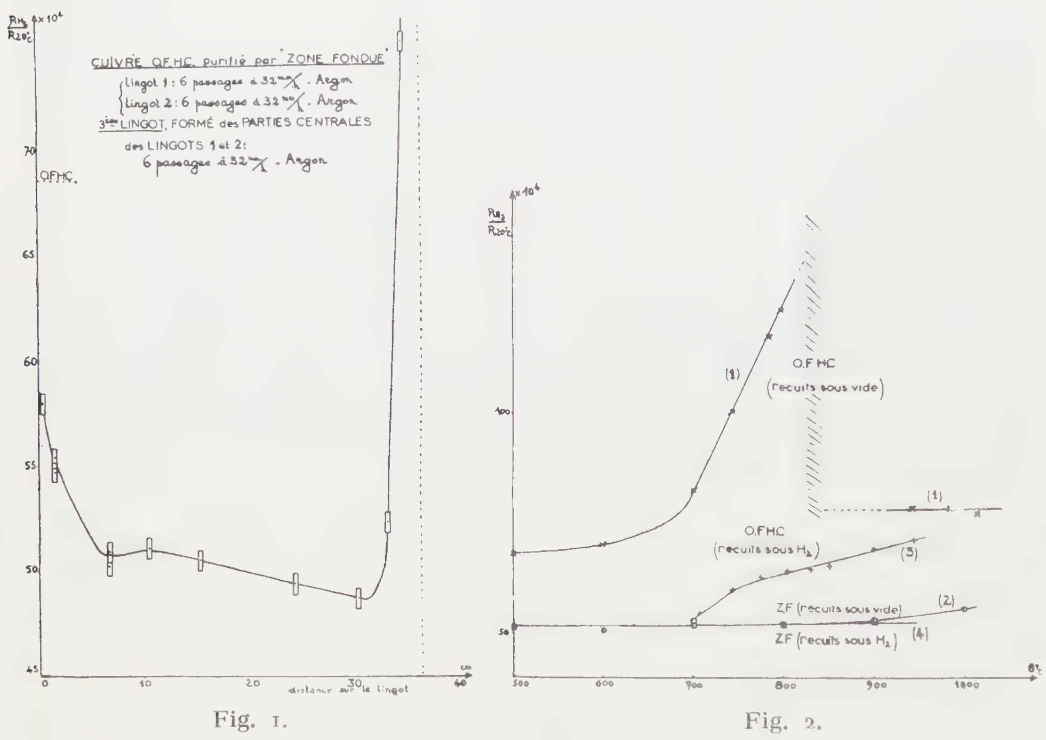


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la résistance électrique relative, à la température de l'hydrogène liquide et à 20° C [$\rho_{H} = (R_{H_2}/R_{20^{\circ}C})$] le long du troisième lingot de zone fondue.

Fig. 2. — Variation de $\rho_{H} = (R_{H_2}/R_{20^{\circ}C})$ en fonction de la température des traitements de recuits sous vide de 10^{-4}-10^{-5} mm Hg ou sous hydrogène, pour le cuivre O. F. H. C. et pour le cuivre de zone fondue (Z. F.). Fils de 1 mm de diamètre.

depuis la tête du lingot, est représentée sur la figure 1. On note que ρ_{H} diminue de la tête vers la queue du lingot : ceci confirme nos précédentes remarques; nous pensons qu'il s'agit de la ségrégation inverse du fer vers la tête du lingot ([2]). On constate par ailleurs, que la valeur moyenne de la résistance relative est sensiblement la même que celle des deux lingots primitifs. Ce deuxième traitement de « zone fondue » n'a donc pas amélioré la pureté du métal, bien que les échantillons de queue du lingot, présentent une résistance relative plus élevée que le reste du lingot, indiquant un rassemblement d'impuretés. Nous pensons, avec d'autres auteurs ([3]),

que la purification est limitée par l'introduction dans le métal fondu d'impuretés provenant de la nacelle, que la zone fondue draine vers la queue du lingot.

Nous avons comparé la résistivité électrique à basse température du métal d'origine et du métal purifié par « zone fondue », sur des fils recuits entre 500 et 1 050° C sous vide poussé (10^{-4}-10^{-5} mm Hg) ou sous courant d'hydrogène pur et sec (*fig.* 2). Pour des recuits sous vide, la variation de ρ_{II} avec la température du recuit montre que des impuretés entrent progressivement en solution solide dans le cuivre O. F. H. C. et qu'au-dessus de 830° C environ le métal se purifie. Au-dessus de cette température, chaque fil a été recuit à une température déterminée jusqu'à ce que ρ_{II} ne varie plus avec le temps (courbe 1).

Par contre, dans les mêmes conditions, on n'observe qu'une très faible augmentation de ρ_{II} avec la température du recuit dans le cas du cuivre de zone fondue (courbe 2).

Un recuit sous hydrogène purifie le cuivre O. F. H. C. Chaque fil, brut d'écrouissage, est recuit à une température déterminée jusqu'à ce que ρ_{II} reste constant avec le temps. La courbe 3 donne la variation de ces valeurs finales en fonction de la température du recuit, et de sa position par rapport à la courbe 1, on peut conclure que l'hydrogène a éliminé des impuretés métalloïdiques.

Le cuivre de « zone fondue », par contre, ne se purifie pas sous hydrogène et la courbe 4, relative à ces recuits, est très voisine de celle des recuits sous vide (courbe 2).

(*) Séance du 26 septembre 1960.

( ) M. Caron, *Thèse*, Paris, 1955; M. Wintenberger, *Thèse*, Paris, 1958.
(2) E. D. Tolmie et D. A. Robins, *J. Inst. Metals*, 85, 1956-1957, p. 171.
( ) J. E. Kunzler et J. H. Wernick, *Trans. A. I. M. E.*, 212, décembre 1958, p. 856-860.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les cémentites substituées simultanément au chrome, molybdène et manganèse dans les aciers à bas carbone faiblement alliés.* Note (*) de MM. **Laszlo Bäcker**, **Roland Bigot** et **Eugène Herzog**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les aciers à résistance élevée renferment des additions de chrome, molybdène et manganèse. Une partie de ces éléments se trouve fixée, soit dans la cémentite, soit sous forme de carbures spéciaux. Nous avons cherché à connaître l'évolution des cémentites substituées dans ces aciers faiblement alliés après différents traitements thermiques (tableau I) afin de préciser la limite de solubilité du chrome, molybdène et manganèse dans ce carbure.

Tableau I.

	Nuance.	Composition de l'acier C.	Mn.	Cr.	Mo.	Traitements thermiques.
A...	C–Cr	0,22	0,51	3,65	–	T. E. 1050°C + Rv 500°C 2 h T. A.
						T. E. 1050°C + Rv 550°C 2 h T. A.
B...	C–Mo	0,14	0,35	–	0,62	Non 900°C + Rv 700°C 2 h T. A.
						» 900°C + Rv 700°C 48 h T. A.
C...	C–Cr–Mo	0,16	0,51	2,03	0,36	» 900°C + Rv 700°C 2 h T. A.
						» 900°C + Rv 750°C 2 h T. A.
D...	C–Mn	0,25	2,08			» 850°C + Rv 650°C 48 h T. A.
						» 850°C + Rv 700°C 48 h T. A.
E...	C–Mn	0,25	2,08	–	–	» 850°C + Rv 700°C 2 h T. A.
	C–Mn–Mo	0,22	2,06	–	0,21	
F...	C–Mn	0,155	1,48	–	–	» 950°C + Rv 700°C 2 h T. A.
	C–Mn–Cr–Mo	0,185	1,62	1,60	0,135	» 875°C + Rv 700°C 2 h T. A.
						» . 875°C + Rv 700°C 2 h T. E.

Non : normalisation; T. A. : trempe air; T. E. : trempe eau; Rv : Revenu.

Nous avons pu isoler les carbures par le procédé de séparation électrolytique [1] et nous avons étudié leur nature au moyen d'analyses chimiques et par diffraction des rayons X. Les principaux résultats sont groupés dans le tableau II.

Nous avons constaté les faits suivants :

— La teneur en chrome de la cémentite peut atteindre 20 % en poids, au-delà, la cémentite se décompose et il se forme un carbure plus riche en chrome de formule $(Cr, Fe)_7C_3$ (A).

— La teneur maximale en molybdène de la cémentite est de l'ordre de 9 %. Les phases carbures extraites, plus riches en molybdène, sont des carbures spéciaux (MoC, Mo_2C, MoCγ) (B).

— Dans les aciers au chrome-molybdène, la présence de chrome dans la cémentite abaisse la limite de solubilité du molybdène; parallèlement une teneur en molybdène de 4 à 5 % fait passer la teneur maximale possible en chrome de 18-20 % à 12-14 % (C).

— La solubilité du manganèse dans la cémentite peut atteindre des valeurs plus élevées que celles du chrome et du molybdène, sans qu'on observe de décomposition de celle-ci (D).

TABLEAU II.

	Composition des carbures extraits au pour-cent de poids.					Phases identifiées par diffraction des rayons X et par analyses chimiques.
	C.	Mn.	Cr.	Mo.	Fe.	
A...	6,7	2,9	19,2		71,2	$(Fe, Cr)_3C$
	8,9	2,9	28,8		59,4	$(Cr, Fe)_7C_3 + (Fe, Cr)_3C$
B...	6,9	1,6		8,8	84,3	$(FeMo)_3C$
	4,5	1,5		22,1	71,2	$Mo_2C + (FeMo)_3C$
C...	6,7	2,9	8,4	7,5	74,5	$(Fe, Cr, Mo)_3C$
	7,3	2,7	11,0	9,1	69,9	$(Fe, Cr, Mo)_3C + M_7C_3$
D...	6,6	17,8	–		74,7	$(Fe, Mn)_3C$
	6,7	22,5	–		70,0	$(Fe, Mn)_3C$
E...	6,6	13,0	–	.	80,4	$(Fe, Mn)_3C$
	6,7	13,0	–	6,5	73,8	$(Fe, Mn, Mo)_3C$
F...	6,8	10,2			83,0	$(Fe, Mn)_3C$
	7,1	10,0	10,6	5,1	67,3	$(Fe, Mn, Cr, Mo)_3C$
	7,6	10,1	13,6	0,4	64,3	$(Fe, Mn, Cr, Mo)_3C + M_7C_3$ (traces)

La teneur en manganèse de la cémentite d'un acier à 2 % de manganèse est identique à celle d'acier à 2 % de manganèse contenant en outre, soit du chrome, soit du molybdène et ayant subi le même traitement thermique (E) et (F).

Ces faits nous conduisent à admettre que le manganèse se conduit de manière différente du chrome et du molybdène dans la cémentite des aciers et que ces deux derniers ont par contre une action complémentaire. Le schéma proposé par A. Michel [2], concernant les liaisons dans la cémentite (*fig.* 1), nous montre que 25 at. % de fer occupent la position I. Les travaux de A. Michel et ses collaborateurs [3] nous enseignent d'autre part que dans la cémentite préparée par synthèse, le molybdène occupe les positions I.

Nous pensons que dans le cas des aciers étudiés le chrome et le molybdène occupent bien conjointement ces positions I, et que la transformation de la cémentite survient lorsque toutes les positions I sont occupées, d'où la limite de solubilité d'environ 25 at. %. Pour expliquer l'indépendance de la teneur en manganèse à l'égard de celle du chrome et du molybdène

et sa limite de solubilité plus élevée, nous supposons alors que le manganèse occupe les positions II.

La cémentite pure Fe_3C, ordinairement très ferromagnétique, perd son magnétisme lorsqu'on remplace les atomes de fer par des atomes tels que

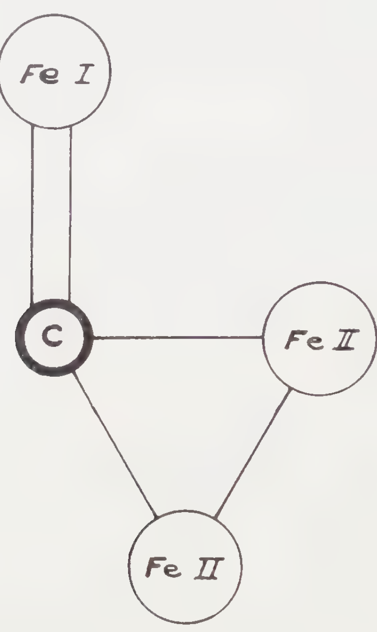


Fig. 1. — Schéma des liaisons dans la cémentite suivant A. Michel (2).

le manganèse, le chrome et le molybdène dont l'action est ici sensiblement identique. Il semble que la concentration en fer dans la cémentite soit le facteur déterminant pour les propriétés magnétiques ; la position des substituants, ne joue qu'un rôle secondaire.

(*) Séance du 19 septembre 1960.

(1) W. Koch et H. Sundermann, *Radex-Rundschau*, nos 5-6, 1957, p. 679-692.

(2) A. Michel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1528-1530.

(3) B. Osdoit, *Thèse*, Lille, 18 février 1959; *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie*, 57, no 3, 1960, p. 194-202.

(*Centre de Recherches des Aciéries de Pompey.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la réaction à l'haloforme. Existence d'une réaction de transposition parallèle.* Note de M[mes] **Micheline Charpentier** et **Arlette Skrobek**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'action des hypohalogénures de sodium sur la cyclohexyl-méthyl-cétone a montré qu'il existe, en compétition avec la réaction à l'haloforme une réaction de transposition conduisant à un α-hydroxyacide. L'influence de la nature du réactif et des conditions expérimentales sur la prépondérance de l'une ou de l'autre de ces deux réactions est discutée.

Au cours de l'étude que nous poursuivons sur l'énolisation des cétones en milieu alcalin, nous avons été amenées à effectuer le test à l'iodoforme (selon la technique courante, celle de Fuson) sur la cyclohexyl-méthyl-cétone (I).

$CO-CH_3$

H

I

Nous avons été d'autant plus surprises de constater la négativité de ce test que les causes connues de l'échec d'une réaction à l'haloforme font intervenir l'empêchement stérique créé par le radical situé en α du carbonyle de la cétone méthylée [1], [2]. Or, le radical cyclohexyle ne crée pas d'encombrement stérique dans la cétone (I).

Ayant constaté que la cétone (I) subit une transformation au sein du milieu réactionnel, il nous a paru intéressant d'approfondir l'étude de son comportement, en examinant notamment la nature des composés obtenus suivant le réactif et les conditions expérimentales utilisées. A cette fin nous avons utilisé deux méthodes, l'une celle de Fuson [3] sans excès d'hypohalogénure avec trois fois la quantité théorique de soude, l'autre celle de Morgan, Bardwell et Cullis [4] avec un excès d'hypohalogénure (50 %) et sept fois la quantité théorique de soude. Il faut noter que dans ces dernières conditions l'haloforme ne peut être isolé. En effet, les différents haloformes dans ce milieu se transforment en tétrahalogénures [5].

Réactifs.	Méthodes et conditions de la réaction.		Acides obtenus % (*) $C_6H_{11}-COOH$.	$C_6H_{11}-CHOH-COOH$.
IONa.......	Fuson :	4 h à 60°	0 (**)	42
	Morgan :	2 h à 25°	32	26
BrONa......	Fuson :	3 h à 25°	62	6
	Morgan :	1 h 30 mn à 25°	87	8
ClONa.....	Morgan :	1 h 30 mn à 25°	50	9

(*) Dans toutes ces expériences une fraction plus ou moins importante de cyclohexyl-méthyl-cétone a été récupérée.

(**) Dans les conditions d'isolement utilisées, nous n'avons pas mis le composé en évidence.

Les expériences effectuées et résumées dans le tableau montrent l'existence d'une réaction compétitive conduisant non pas à l'acide de coupure mais à un α-hydroxyacide : l'acide cyclohexyl-glycolique. Il est frappant de constater que cette dernière réaction peut devenir *exclusive* dans le cas de l'action de *l'hypoiodite*. A notre connaissance, l'existence de cette réaction parallèle n'a été signalée que dans trois cas, celui de la pinacoline ([6]) et ceux des α,α-dibromoacétophénone et α-bromo α-chloroacétophénone ([7]) lors de l'action de l'hypobromite. Les auteurs ont obtenu (comme nous du reste avec ce réactif) l'acide α-hydroxylé avec un rendement de l'ordre de 10 %, à côté de l'acide de coupure. Ce dernier acide provient certainement d'une transposition du type benzilique ou de Favorski résultant de l'action de la soude sur la cétone dihalogénée intermédiaire (A) qui se forme dans les conditions de la réaction à l'haloforme :

$$R{-}CO{-}CH_3 \xrightleftharpoons{XOH\,(NaOH)} R{-}CO{-}CH_2X$$

$$R{-}CO{-}CH_2X \xrightarrow{XOH\,(NaOH)} \underset{(A)}{R{-}CO{-}CHX_2}$$

$$\boxed{R{-}CO{-}CHX_2}\ (A) \begin{cases} \text{voie } a \rightleftharpoons \underset{(B)}{R{-}CO{-}CX_3} \xrightarrow{NaOH} R{-}CO\,OH + CHX_3 \\ \text{voie } b \xrightarrow[NaOH]{} R{-}CHOH{-}COOH \end{cases}$$

X = Cl, Br ou I.

La cétone diiodée, isolée au cours d'une de nos expériences sur la cyclohexyl-méthyl-cétone (où un défaut d'iode a été utilisé) chauffée en présence de soude aqueuse conduit effectivement à l'acide cyclohexyl-glycolique. Richard et Langlais ([6]) ont également constaté que la pinacoline α, α-dibromée chauffée en présence de soude aqueuse conduit exclusivement à l'acide triméthyl lactique.

Au cours de la réaction à l'haloforme, une compétition est donc susceptible de s'établir entre les voies *a* et *b*. Le fait que la réaction transpositrice (voie *b*) est particulièrement favorisée par l'hypoiodite de sodium peut être attribué à la position de l'équilibre (A) ⇌ (B) qui serait en défaveur de la cétone triiodée. Il est en effet bien connu qu'une base arrache plus facilement l'halogène positif des cétones iodées que des cétones bromées ou chlorées ([8]). Il n'est pas exclu cependant que la transformation de la cétone diiodée en acide α-hydroxylé soit plus rapide que celle de la cétone dibromée.

Quant au fait que les conditions réactionnelles utilisées par Morgan, Bardwell et Cullis (notamment un grand excès de soude) favorisent la voie *a* par rapport à la voie *b*, il s'explique d'après les raisons mêmes données par ces auteurs ([4]) : un tel excès, en effet, retarde la décomposition du réactif halogénant et augmente la vitesse de la coupure de la cétone trihalogénée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de* IONa *sur la cyclohexyl-méthyl-cétone* (*méthode de Fuson*). — 12,6 g (0,1 mol) de cétone sont mélangés à une solution alcaline d'hypoiodite de sodium (0,8 mol de soude, 0,6 at. d'iode, 140 g de IK et 300 ml d'eau). Le mélange réactionnel est chauffé avec une agitation vigoureuse 4 h à 50° (à température ambiante la cétone ne subit pas de transformation). On sépare les fractions neutre et acide de la manière habituelle en prenant la précaution d'ajouter un peu de bisulfite de sodium pour décolorer la solution acide. La fraction acide donne 5,5 g d'acide cyclohexyl-glycolique (identique à un échantillon authentique). Les eaux acides évaporées donnent encore 1 g de cet acide.

Remarque. — Dans les expériences où la fraction acide est constituée par un mélange, l'acide de coupure soluble dans l'hexane est séparé de l'acide α-hydroxylé très peu soluble.

Action de IONa *sur la cyclohexyl-méthyl-cétone* (*méthode de Morgan*). — 0,04 mol de cétone sont mélangées à 70 ml de lessive de soude (0,7 mol). Une solution de 0,35 at. d'iode et 90 g de IK dans 450 ml d'eau est alors additionnée goutte à goutte. Toujours avec une agitation vigoureuse e mélange réactionnel est laissé à la température ambiante 2 h à partir du début de l'addition, puis traité comme précédemment.

(1) M. CHARPENTIER, H. RIVIÈRE, A. SKROBEK et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1444.
(2) R. JOHNSON et R. C. FUSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 919.
( ) R. C. FUSON et B. A. BULL, *Chem. Rev.*, 15, 1934, p. 275.
( ) K. J. MORGAN, J. BARDWELL et C. F. CULLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3190.
(5) J. F. DURAND, *Bull. Soc. Chim.*, 41, 1927, p. 1251.
( ) A. H. RICHARD et P. LANGLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 7, 1910, p. 464.
( ) J. G. ASTON, J. D. NEWKIRK, J. DORSKY et D. M. JENKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 194[illegible], p. [illegible].
(8) Bibliographie *in* B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1363.

(*C. N. R. S.*, 25, *boulevard Saint-Jacques, Paris*, 14e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés et propriétés du ferrocènealdéhyde de l'aminoferrocène et de l'iodoferrocène.* Note de MM. **Jacques Boichard** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation de chalcones, chromanones et aldimines dérivés du ferrocènea-aldéhyde. Produits de condensation du ferrocènealdéhyde et des dérivés homophtaliques. Polarographie de l'amino- et de l'iodoferrocène.

Le greffage de motifs vinyliques sur le ferrocène est aisément réalisable par condensation du ferrocènealdéhyde sur les composés à méthylène actif. Nous avons réalisé la synthèse de composés des types I et II en condensant des cétones, des dérivés homophtaliques et l'indanedione.

Chalcones (I). — La condensation des cétones en milieu alcalin conduit à des chalcones dont nous avions déjà signalé quelques types [1]. Les ferrocényl-1 alcoyl-3 propène-1 one-3 (I; R variable) suivantes ont également pu être préparées.

Cétone condensée.	R.	Chalcone obtenue.	F(°C).
Acétyl-2 pyridine..........	COC_5H_4N	$(C_{18}H_{15}ONFe)$	157-158
m.nitroacétophénone......	$COC_6H_4NO_2$	$(C_{19}H_{15}O_3NFe)$	149
Acétyl-3 thionapthène......	COC_8H_5S	$(C_{21}H_{16}OSFe)$	191-192
Acétylferrocène...........	$COC_{10}H_9Fe$	$(C_{23}H_{20}OFe_2)$	α 198 β 210

Le diferrocényl-1.3 propène-1 one-3 présente deux points de fusion, mais nous n'avons pu établir s'il s'agit d'un cas d'isomorphisme ou d'une transformation stéréochimique.

Le ferrocényl-1 *o*-hydroxyphényl-3 propène-1 one-3 [2] chauffé en présence d'acétate de sodium conduit à la ferrocényl-2 chromanone-4 (IV) F 136° (orangé). Cette chromanone a été séparée du chalcone mère par chromatographie sur alumine.

Condensation du ferrocènealdéhyde avec les dérivés homophtaliques. — La recherche de couples d'isomères géométriques nous a conduit à préparer les produits de condensation du ferrocènealdéhyde avec les N-alcoyl-homophtalimides, l'anhydride homophtalique et l'indanedione. L'un de nous a en effet montré [3] que certains dérivés analogues peuvent être isolés sous deux formes dans les cas favorables. Les dérivés obtenus répondent à la structure (II), R′ étant un reste homophtalique ou dérivé de l'indanedione :

Dérivé condensé.	R′.	Produit obtenu.	F(°C).
Homophtalimide...............	$C_8H_5O_2N$	$(C_{20}H_{15}O_2NFe)$	240
N-méthylhomophtalimide.......	$C_9H_7O_2N$	$(C_{21}H_{17}O_2NFe)$	182
N-éthylhomophtalimide.........	$C_{10}H_9O_2N$	$(C_{22}H_{19}O_2NFe)$	223
N-phénylhomophtalimide.......	$C_{15}H_9O_2N$	$(C_{26}H_{19}O_2NFe)$	234
Anhydride homophtalique.......	$C_8H_4O_3$	$(C_{20}H_{14}O_3Fe)$	189
Indanedione..................	$C_8H_5O_2$	$(C_{20}H_{14}O_2Fe)$	168

Ces dérivés sont fortement colorés en violet foncé. Ils n'ont pu être obtenus que sous une seule forme stéréochimique.

Aldimines dérivés du ferrocènealdéhyde (III). — La condensation du ferrocène aldéhyde avec des amines aromatoïdes convenables en solution alcoolique à 0° conduit aux aldimines (III) dont aucun représentant n'avait encore été signalé :

Aldéhyde condensée.	R″.	Imine obtenue.	F(°C).
Aniline	C H	(C H NFe)	77
α-naphtylamine	$C_{10}H_7$	$(C_{21}H_{17}NFe)$	128
β-naphtylamine	$C_{10}H_7$	$(C_{21}H_{17}NFe)$	106
Amino-2 thiazol	C_3H_2NS	$(C_{14}H_{12}N_2SFe)$	128

Polarographie de l'amino- et de l'iodoferrocène. — Les vagues *anodiques* de l'aminoferrocène, préparé selon Nesmeyanov ([4]), et de son dérivé acétaminé, sont facilement observables sur cathode de mercure [$E_{1/2}$: (alcool 50 %; $HClO_4$ 0,5 N) FcH, + 0,20; $FcNHCOCH_3$, + 0,18; $FcNH_2$, + 0,22; (alcool 50 %; KNO_3 0,1 M) FcH, + 0,20; $FcNHCOCH_3$, + 0,22; $FcNH_2$, + 0,03 (volts E. C. S.].

La vague *anodique* de l'iodoferrocène ([5]) est masquée par l'oxydation du mercure mais la vague *cathodique* de l'halogène apparaît avant le sel de fond. Toutefois la réduction est plus difficile que pour l'iodobenzène et ce résultat est une nouvelle manifestation de la différence des deux squelettes supports vis-à-vis des attaques *nucléophiles*.

I II III IV

Nous avons tenté de mettre en évidence par analyse polarographique la formation du sel de diazonium de l'aminoferrocène qui n'a pas encore pu être préparé. Une solution d'aminoferrocène dans l'acide sulfurique est versée dans une solution équimoléculaire de nitrite de sodium et l'on polarographie immédiatement la solution obtenue. Elle présente un polarogramme analogue à celui obtenu dans les mêmes conditions à partir de l'aniline. Ce résultat ne permet cependant pas de conclure à la présence d'un sel de diazonium car tous les dérivés du ferrocène montrent, après oxydation, des vagues cathodiques analogues à celle observée ([1]). Cette morphologie indique plus vraisemblablement une oxydation de la molécule.

Enfin, par condensation de l'aminoferrocène sur le thiophène-aldéhyde-2, nous avons préparé le thiophénylène-ferrocénylamine $C_{15}H_{13}NSFe$, F 129°.

(1) J. Tirouflet et J. Boichard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1861.

(2) K. Schlogel, *Monatsh. Chem.*, 88, 1957, p. 601.

(3) J. Tirouflet et Y. Soufi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3568.

(4) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, R. G. Golovnya et L. S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 102, 1955, p. 535.

(5) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perévalova et O. A. Nesmeyanova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 100, 1955, p. 1099.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude préliminaire de la structure cristalline du bichlorhydrate de 3-picolylamine.* Note de M[lle] **Françoise Genet**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bichlorhydrate de 3-picolylamine appartient au groupe de recouvrement n° 14 P $2_1/c$. La maille a pour paramètres : $a = 4,59$ Å ± 0,02 Å; $b = 12,65$ Å ± 0,05 Å; $c = 14,80$ Å ± 0,05 Å; $\beta = 94 \pm 1°$, et contient 4 mol. On précise la position des atomes de chlore.

Les cristaux de chlorhydrate de 3-picolylamine

$$CH_2NH_2, 2\,HCl$$

ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution aqueuse chlorhydrique. Ils ont la forme d'aiguilles ou de plaquettes minces; ils sont très hygroscopiques, et n'ont pu être étudiés qu'en atmosphère desséchée ou recouverts de vaseline.

Ils appartiennent au système monoclinique. Les paramètres de la maille et la valeur de l'angle β ont été mesurés sur des diagrammes de cristal oscillant effectués avec les radiations CuK_α et MoK_α autour des trois arêtes de la maille et sur les diagrammes de Weissenberg des strates $0kl$ et $h0l$. On a ainsi obtenu les résultats suivants :

$$a = 4,59 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å}; \quad b = 12,65 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å}; \quad c = 14,80 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å};$$
$$\beta = 94 \pm 1°.$$

L'étude du réseau réciproque montre que les réflexions $h0l$, $0k0$ sont systématiquement absentes quand $l = 2n + 1$ et $k = 2n + 1$; on en déduit le groupe de recouvrement P $2_1/c$. La valeur de la densité mesurée ($D = 1,42$ g/ml) est en accord avec la densité théorique ($D_x = 1,40$ g/ml). La maille contient 4 mol; ces molécules sont en position générale.

L'interprétation des projections du diagramme de Patterson obtenues parallèlement aux directions [100] et [010] a permis de déterminer la position des atomes de chlore. ($x_1 = 0,159$; $y_1 = 0,012$; $z_1 = 0,123$; $x_2 = 0,909$; $y_2 = 0,353$; $z_2 = 0,101$.)

En appliquant la méthode de l'atome lourd à la projection parallèle à la rangée [100] on a obtenu une carte de densité électronique suffisamment nette pour situer approximativement les atomes légers dans le plan de projection y, z. Les coordonnées atomiques dans la troisième direction (x) ont été déterminées par application d'une méthode de moindres carrés aux plans $1kl$.

Le facteur R obtenu après sept cycles de calcul est égal à 0,22 pour la projection $0kl$. L'affinement par la méthode des moindres carrés appliquée à l'ensemble des réflexions hkl mesurables avec la radiation K_α du cuivre est en préparation.

L'assemblage des atomes de chlore laisse des cavités en forme de canaux parallèles à *a*. Au centre de ces canaux se trouvent les noyaux pyridiniques de la molécule organique; ils sont peu inclinés sur le plan (100). L'atome d'azote tertiaire du noyau pyridinique est lié à un seul chlore; l'atome d'azote de la fonction amine primaire est lié à trois atomes de chlore.

L'étude cristallographique des chlorhydrates de 2 et 4-picolylamines qui cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique et triclinique est en cours.

GÉOLOGIE. — *Découverte de traces de pas de Dinosauriens dans le Crétacé du Spitzberg.* Note (*) de M. **Albert F. de Lapparent**, transmise par M. Pierre Pruvost.

A l'occasion de la XXIe session, en Scandinavie, du Congrès géologique international, une excursion géologique était organisée au Spitzberg sous la direction de MM. A. Heintz et T. Winsnes. Le 3 août 1960, on visitait, à l'entrée de l'Isfjord, la coupe classique de Festningen, qui montre une série continue du Carbonifère à l'Eocène ([1]). Notre attention fut attirée par les couches continentales du Crétacé inférieur, bien exposées à l'entrée du Grönfjord, par 13° 57 de longitude Est et 78° 06 de latitude Nord. La série continentale débute brusquement par un gravier quartzeux, passant à un grès blanc; elle se poursuit par des alternances de grès et de schistes noirs à végétaux (*Elatides*, *Pityophyllum*, *Gingko*) avec des couches charbonneuses. Elle repose sur le Valanginien marin et comporte à sa partie supérieure, des intercalations marines à coquilles de l'Aptien : elle correspond donc à une partie du Wealdien anglais.

Examinant une dalle verticale d'environ 7 × 5 m, au bord de la mer, sous le signal de Festningsodden ([2]) nous y aperçûmes des traces de pas de grande taille. La dalle, exposée au Nord-Est, forme la couche supérieure du grès de Festningen (= Festungssandstein). Le grès gris, un peu argileux, est perforé de nombreuses racines; il s'agit sans doute de sédiments déposés en bordure de marécages.

Les empreintes conservées sont au nombre de neuf, mais il y en a très probablement d'autres au Sud-Est, où les traces disparaissent sous des strates superposées. On distingue une piste Sud Est-Nord Ouest, avec sept traces alternantes. Deux empreintes moins bonnes appartiennent à une autre piste qui croise la première. Nous n'avons pas vu de trace de queue. Les empreintes sont tridactyles. Les deux meilleures, bien complètes, mesurent 68 cm de long et 60 cm de plus grande largeur. L'enjambée entre deux pas du même pied atteint presque 2 m; mais elle est un peu moindre dans la partie sud-est de la dalle.

A quel animal attribuer ces empreintes ?

Il s'agit sûrement d'un Dinosaurien bipède, avec un membre postérieur à trois gros doigts. Mais on peut hésiter entre deux groupes différents, les Théropodes ou les Ornithopodes. La très grande taille des empreintes ferait d'abord songer à l'un des grands Théropodes carnassiers, connus au Crétacé. Pourtant, nous n'avons pas observé la trace des griffes pointues de ces carnivores, mais une extrémité arrondie, assez nette sur le doigt médian. A notre avis, ces traces évoqueraient plutôt les pattes d'un grand Ornithopode, tel que l'Iguanodon de Bernissart. La longueur des os du pied de cet animal atteint presque 50 cm; compte tenu des chairs, et

surtout du glissement dans la boue encore molle, un tel pied peut avoir produit des empreintes de plus de 60 cm.

La découverte que nous venons de relater est intéressante à plusieurs points de vue.

1. Les gisements d'empreintes de pas de Dinosauriens commencent à être relativement nombreux dans le monde. Celui du Spitzberg serait, à notre connaissance, le 27e et se trouve dans une région quelque peu inattendue.

2. Les Dinosauriens n'étaient connus en Europe que jusqu'au 52e parallèle (Angleterre, Hanovre). D'un coup, les voici signalés par plus de 78° de latitude, soit à 2800 km plus au Nord.

3. Le faciès wealdien nous apparaît comme ayant eu une immense extension géographique au Crétacé inférieur. Partant de la région type, le Weald en Angleterre, on le retrouve avec ses formations argilogréseuses loin vers le Sud, à travers l'Espagne, au Sahara où il constitue la majeure partie du « Continental intercalaire », jusqu'au Niger et au Tchad. Vers le Nord, bien au-delà de la Belgique et du Hanovre, on note sa présence au Danemark, dans les forages, puis en Scanie (carrière d'Erisksdal et divers forages), enfin au Spitzberg sur les deux bords du synclinorium médian. Une telle unité de formations continentales, et probablement aussi de climat, s'étendant du Tchad au Spitzberg, n'est pas sans poser bien des problèmes de paléogéographie.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) A. Hoel et A. K. Orvin, *Skr. om Svalbard-og Ishavet*, n° 18, Oslo, 1937; T. Winsnes, A. Heintz, N. Heintz et K. Birkenmayer, *Guide to excursion A 16, XXI Intern. geol. Congress*, Norden, 1960.

(2) *Norge topografisk Kart over Svalbard*, 1/100 000, Blad B 9, Oslo, 1955.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Disposition des faisceaux conducteurs des phyllodes chez les* Acacia *de la série* « Alatæ ». Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Chez les *Acacia* de la série « *Alatæ* », le système vasculaire des phyllodes comprend une nervure principale qui suit plus ou moins la ligne médiane, puis des nervures marginales lesquelles occupent chacun des bords. De nombreux petits faisceaux secondaires circulent dans la zone centrale du mésophylle.

Dans une précédente Note [1], nous avons distingué, chez quatre espèces d'*Acacia*, deux types structuraux d'après la structure des ailes.

Nous rappelons que ces ailes, prolongements inférieurs des phyllodes, se continuent tout le long de la tige, interrompues seulement au niveau de chaque nœud par une légère échancrure.

Jusqu'à présent, nous nous sommes occupé surtout de la constitution histologique du mésophylle. Il restait à décrire la disposition des faisceaux vasculaires à l'intérieur des phyllodes chez ces espèces de la série « *Alatæ* ».

Acacia alata R. Br. — La portion libre des phyllodes, légèrement arquée, est parcourue par trois nervures importantes qui se continuent jusqu'à la pointe terminale. La principale, très saillante, tend à s'écarter de la ligne médiane, divisant alors la lame en deux parties inégales. Les deux autres occupent chacun des bords renflés; le faisceau marginal ventral ou supérieur prend naissance au nœud, immédiatement au-dessus de la nervure principale; le faisceau marginal dorsal ou inférieur se prolonge sur tout le bord externe de l'aile.

De ces trois nervures partent de nombreux petits faisceaux secondaires, lesquels se ramifient.

Dans cette portion libre du phyllode, le tissu chlorophyllien est complètement interrompu au niveau de la nervure principale proéminente sur les deux faces latérales. Le système vasculaire se compose de deux faisceaux orientés perpendiculairement au plan du phyllode; leur liber est coiffé d'un volumineux cordon fibreux; leur bois se trouve plongé dans un amas sclérenchymateux qui occupe le centre de la nervure.

Chacun des bords est muni d'un gros croissant de fibres scléreuses, lequel englobe le faisceau marginal orienté suivant une ligne parallèle au plan du phyllode.

C'est à l'intérieur de la zone centrale non palissadique du chlorenchyme que circulent les faisceaux libéroligneux secondaires disposés très irrégulièrement et orientés dans les directions les plus variables; au voisinage de leurs portions ligneuses, on observe souvent des groupes de trachéides aquifères.

Acacia diptera Lindl. — Ici, les portions libres des phyllodes, assez espacées, étant souvent réduites à de petites dents, nous n'avons examiné

que la structure des ailes. Dans la zone centrale non palissadique du mésophylle chlorophyllien, il existe un système de faisceaux libéroligneux secondaires semblable à celui de l'espèce précédente.

Acacia stenoptera Benth. — La portion libre des phyllodes, fortement falciforme, possède une nervure principale qui suit approximativement la ligne médiane. Le bord inférieur, arrondi en section transversale, est pourvu d'une seule nervure; le bord supérieur, nettement tronqué, est muni de deux nervures juxtaposées.

La constitution histologique et microchimique du mésophylle, dans cette portion libre, est analogue à celle qu'on observe dans l'aile. Le chlorenchyme palissadique est légèrement interrompu au niveau de la nervure médiane qui comprend deux faisceaux orientés perpendiculairement au plan de la lame; leur liber est coiffé d'un gros arc fibreux et leur bois s'appuie contre un amas de parenchyme sclérifié central.

Au bord inférieur, un volumineux cordon de fibres scléreuses entoure le faisceau marginal orienté suivant une ligne parallèle aux faces du phyllode; cette nervure se continue tout le long de l'aile.

Le bord supérieur aplati est parcouru par deux faisceaux marginaux orientés obliquement par rapport au plan du phyllode; leur liber est muni d'un amas fibreux moins développé que celui qui occupe le bord opposé.

A l'intérieur de la région centrale tannifère du mésophylle, se trouvent de nombreux faisceaux conducteurs secondaires, de dimensions inégales, disposés irrégulièrement et orientés dans tous les sens. De vastes plages de trachéides aquifères sont accolées fréquemment au bois de ces faisceaux.

Acacia glaucoptera Benth. — La portion libre des phyllodes, oblongue et légèrement falciforme, possède une nervure principale qui tend à se rapprocher du bord supérieur; elle se compose de deux faisceaux orientés suivant un plan perpendiculaire à celui du phyllode.

Chacun des bords est parcouru par un faisceau marginal disposé suivant un plan parallèle à celui des faces; le liber est coiffé par un cordon fibreux plus volumineux sur le bord inférieur légèrement renflé.

Les faisceaux libéroligneux secondaires sont localisés à la périphérie de la zone tannifère; ils se distinguent ici par leur orientation normale et leur disposition régulière. Au voisinage de leurs portions ligneuses, on remarque des amas de trachéides aquifères.

Conclusions. — Chez ces *Acacia* de la série « *Alatæ* », le système vasculaire des phyllodes comprend tout d'abord une nervure principale qui s'écarte plus ou moins de la ligne médiane, puis une nervure marginale sur chaque bord; exceptionnellement, le bord supérieur tronqué du phyllode de l'*Acacia stenoptera* est muni de deux nervures bien distinctes. La nervure marginale du bord inférieur se continue tout le long de l'aile. De nombreux petits faisceaux secondaires circulent dans la région centrale du mésophylle; en contact avec leur bois, se trouvent fréquemment de vastes plages de trachéides aquifères à épaississements sclérifiés spiralés ou réticulés.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2223.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des variations comparées des acides aminés libres et des glucides solubles, au cours de l'acquisition et de la perte de l'aptitude à résister au gel chez le Chou de Milan.* Note de Mme **Anne-Marie Le Saint-Quervel**, présentée par M. Raoul Combes.

Au cours de l'acquisition puis de la perte de la résistance au gel chez le Chou de Milan, on constate une accumulation progressive suivie d'une diminution de la proline. Des variations analogues, réversibles elles aussi, se produisent pour le saccharose, le glucose et le fructose; du raffinose se forme puis diminue.

Au cours d'expériences antérieures ([1]) nous avons observé que le Chou de Milan (variété Pontoise) peut être endurci au gel. L'étude chromatographique des acides aminés libres et des sucres nous a montré que, dans les plantes endurcies, la proline s'accumulait, et que des sucres solubles (saccharose, glucose et fructose) augmentaient tandis que des sucres plus lourds se formaient, en particulier du raffinose. Nous avons alors recherché si ces variations étaient réversibles lorsqu'à l'acquisition de l'aptitude à résister au gel succède la disparition de cette dernière.

Les plantes ont été cultivées et endurcies selon les méthodes précédemment décrites; leur capacité de résistance a été prouvée par un traitement à — 6°,5 pendant 1 h 30 mn, temps nécessaire pour que la glace se forme dans toutes les plantes, endurcies ou non. Les effets plus ou moins nocifs de ce traitement ont été appréciés après réchauffement à + 4° à l'obscurité.

1. *Variations biochimiques accompagnant l'acquisition de l'endurcissement.* — Trois expériences ont été faites. L'endurcissement a duré pour l'une 3 ou 5 jours, pour les deux autres 1, 2 ou 3 jours.

Au dégel, les différences de comportement avec les témoins commencent à être visibles sur les plantes ayant subi 2 jours d'endurcissement; elles sont nettes après 3 jours; après 5 jours, l'endurcissement est acquis.

L'étude chromatographique des acides aminés et des sucres a été effectuée selon les mêmes techniques que précédemment, à partir de 10 g de matière fraîche prélevés sur plusieurs plantes de chacun des lots. Les variations quantitatives des constituants ont été appréciées seulement par examen comparatif des chromatogrammes.

Acides aminés. — En général tous les acides aminés augmentent dès le début du séjour à + 4°. Après 2 jours d'endurcissement, la proline s'accumule déjà et l'augmentation est considérable après 3 jours. On ne constate pas de variations inverses des acides aminés basiques; ils continuent à se former ou ne sont pas détruits. *L'accumulation de proline se poursuit parallèlement à l'augmentation de la résistance au gel* et semble rester constante lorsque celle-ci est acquise.

Glucides solubles. — L'augmentation du saccharose, du glucose et du fructose, sensible après deux jours de traitement se poursuit progressivement. Le raffinose apparaît également après 2 jours d'endurcissement. C'est surtout après trois jours de traitement protecteur que l'accumulation des sucres devient importante. *L'enrichissement en glucides solubles se poursuit parallèlement à l'endurcissement des plantes.*

2. *Variations biochimiques accompagnant la perte de l'endurcissement.* — Un lot de plantes A a été endurci à + 4° C durant 15 jours selon la méthode habituelle, un lot témoin B étant laissé à la serre, à + 18°.

Afin de vérifier que l'endurcissement au gel était bien acquis, on a prélevé sur A un lot *a* et sur B un lot *b* qui ont été soumis au gel à — 6°,5 pendant 1 h 30 mn, puis réchauffés à + 4° à l'obscurité. Seules les plantes du lot *a* ont survécu, montrant ainsi que les plantes du lot A étaient bien endurcies au gel.

Cette vérification effectuée, on a partagé le reste du lot A en deux parties : l'une placée au laboratoire (18 à 20°) formant les lots A′ et A″, l'autre laissée à 4° C constituant les lots A_1 et A_2; le reste du lot B a été divisé en deux lots B_1 et B_2 qui sont restés à la serre, conformément aux indications du tableau ci-dessous.

Endurcissement (15 jours à + 4°) (Vérification de l'endurcissement)	A → *a*	+ 18° (Perte de l'endurcissement)	54 h à 18°	A′	S (*)
			8 jours à 18°	A″	+
		+ 4° (Suite de l'endurcissement)	Témoin de A′	A_1	S
			Témoin de A″	A_2	S

Témoin maintenu à 18° (Conditions de la serre) :

(Témoin de *a*) *b* ← B	Témoin de A′	B_1	+
	Témoin de A″	B_2	+

(*) S indique que les plantes ont résisté au traitement final à — 6°,5; + indique les plantes qui n'ont pas résisté.

Les lots A′, A_1 et B_1 ont été soumis au gel ensemble; il en a été de même des lots A″, A_2 et B_2.

Au dégel, les plantes des lots B_1 et B_2 venant de la serre sont mortes. Toutes les plantes des lots A_1 et A_2 ainsi que celles du lot A′ ont survécu, tandis que celles du lot A″ mouraient, bien que leur état ait été moins mauvais que celui des plantes des lots témoins B_1 et B_2.

L'endurcissement au gel restait donc acquis après 54 h de réchauffement alors qu'il était perdu au bout de 8 jours de ce traitement.

L'étude chromatographique a porté sur 10 g de substance fraîche de chaque lot. Elle a donné les résultats ci-après.

Acides aminés. — Le chromatogramme des plantes du lot *a* est typiquement celui de plantes endurcies, celui du lot *b* celui des plantes non traitées.

L'examen des autres chromatogrammes montre que les lots B_1 et B_2 sont identiques au lot *b* et les lots A_1 et A_2 identiques au lot *a*.

Par contre, il y a moins de proline en A′ qu'en *a* et A_1. En A″ la diminution de proline est considérable par rapport à *a*, A_1 et A_2. Les acides aminés basiques augmentent également en A″, peut-être aux dépens de la proline disparue.

La proline qui s'accumule au froid (à la lumière) diminue donc lorsqu'on place ensuite les plantes à une température de 18 à 20° et cette disparition a lieu en même temps que celle de la résistance au froid.

Glucides solubles. — Les chromatogrammes des lots *a* et *b* sont comparables à ceux de plantes endurcies et de plantes témoins. Dans le lot A′ les sucres solubles formés diminuent, dans le lot A_1 les sucres continuent à augmenter par rapport au lot *a*; le lot B_1 est identique au lot *b*. En A″ la diminution s'accentue encore, A_2 continuant à s'enrichir et B_2 restant semblable à *b*.

Les sucres formés au froid à la lumière disparaissent donc en même temps que disparaît la résistance au froid.

Conclusions. — Au cours de l'endurcissement au gel nous voyons se former progressivement les substances dont nous avions constaté les variations ou la formation par comparaison avec des plantes non endurcies. Ces substances disparaissent de même progressivement lors du réchauffement. *La réversibilité de ces phénomènes est donc frappante.* Les variations parallèles particulièrement marquées des teneurs en proline et en sucres solubles d'une part et de la résistance au froid d'autre part donnent à penser que ces substances peuvent donc jouer un rôle dans la protection contre le gel, ou résulter de modifications métaboliques étroitement liées à l'endurcissement. Rappelons que l'endurcissement n'est possible qu'à la lumière et que les sucres ne s'accumulent pas à l'obscurité. Heber [2] a observé chez le Blé cet accroissement de proline au cours de l'hiver et l'attribue à la dégradation des protéines. Gunar et Sileva [3] ont constaté également chez le Blé la formation de raffinose au cours de l'endurcissement. Cependant de nouvelles expériences sont nécessaires avant qu'on puisse affirmer que ces phénomènes interviennent réellement dans la protection contre le gel. Les effets protecteurs éventuels d'une fourniture directe de proline et de glucides sont en cours d'étude.

(1) A. M. Le Saint, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1031.
(2) U. Heber, *Planta*, 52, 1958, p. 431-446.
(3) Gunar et Sileva, *Fiziol. Rastenii*, 1, 1954, p. 141-145; *Biol. Abstr.*, 31, n° 6, 1957, p. 18 671.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, Bellevue, C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Essai de mise en évidence de caractères généraux dans la circumnutation des tiges volubiles.* Note de M. **Lucien Baillaud**, présentée par M. Raoul Combes.

Nouvelle confrontation des différents types de mouvements décrits chez les tiges volubiles. Ces mouvements semblent pouvoir être considérés comme résultant de la superposition de deux sortes de phénomènes : l'un, assez constant, se traduisant notamment par la présence d'un maximum simultané de hauteur et de vitesse, l'autre, moins constant, représenté par la tendance des grandeurs caractéristiques à varier de manière symétrique par rapport à l'axe de la trajectoire.

Chez les tiges volubiles, au cours des révolutions successives, diverses grandeurs varient périodiquement. Nous désignons par H, R, V, les maximums et par *h*, *r* et *v* les minimums de hauteur de l'apex, de rayon efficient et de vitesse; ces mêmes lettres placées entre parenthèses s'appliquent au cas où la grandeur en cause présente plus d'une fluctuation par période et symbolisent alors le moins marqué des maximums ou des minimums : dans chaque case du tableau suivant, nous schématisons une période de circumnutation par trois colonnes verticales de lettres correspondant à ces trois grandeurs caractéristiques; dans chacune de ces colonnes, nous indiquons seulement les maximums et les minimums qui se succèdent dans la période; les lettres placées sur une même ligne horizontale indiquent (à 5 mm près environ) la simultanéité des valeurs extrêmes en cause. Nous avons groupé dans ce tableau le plus grand nombre possible des cas décrits (1).

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
H *r* V	H R V	H . .	*h* . V	H R V	H *r* (V)
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. R V	. . .	. *r* .	. . *v*
. . .	. . .	. . .	. . .	. .	. . .
h R *v*	*h* *r* *v*	*h* . .	H . *v*	*h* (R) *v*	*h* R V
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. *r* *v*	. . .	. *r* .	. . *v*
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .

VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
H *r* V	H *r* V	H R V	H R V	H . V	H . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . V
(*h*) . (*v*)	*h* . (*v*)	. *r* *v*	(*h*) (*r*) (*v*)	(*h*) . *v*	*h* . .
. . .	. . .	. . .	. . .	H . .	. R .
(H) R (V)	(H) R (V)	*h* R V	(H) (R) (V)	*h* . V	(H) . .
. . .	. . .	. . .	. . .	(H) . .	(*h*) . *v*
h . *v*	(*h*) . *v*	. *r* *v*	*h* *r* *v*	*h* . *v*	H . (V)
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	*h* *r* *v*

Les cas I et II sont parmi les plus simples et sans doute les plus typiques. La trajectoire est inclinée sur l'horizontale; la hauteur présente un fort

maximum et un fort minimum par période; la vitesse varie parallèlement à la hauteur (un maximum et un minimum diamétralement opposés, séparés, de manière progressive, par des valeurs intermédiaires); la révolution considérée dans l'ensemble de ses caractères possède un seul plan de symétrie, le plan vertical passant par l'axe du mouvement et par le maximum de hauteur, et un gradient simple de variation de vitesse et de hauteur. Les cas III et IV sont aberrants par rapport aux précédents; ce sont des comportements exceptionnels, peut-être consécutifs à des changements d'orientation de la tige. Dans les cas I à III, le rayon efficient varie lui aussi régulièrement entre un maximum et un minimum au cours de chaque révolution; en IV, il est assez constant : tout ceci est en accord avec l'existence d'un seul plan de symétrie (surtout en I et II).

Dans les cas V à XI, nous retrouvons, pour les variations de vitesse et de hauteur, les fluctuations des cas I et II. Mais les faits sont plus compliqués. En V, les variations de vitesse et de hauteur suivent les mêmes règles qu'en I et II mais le rayon efficient présente deux oscillations par période au lieu d'une; ces deux oscillations se retrouvent en IX et X. En VI, VII, VIII, IX et X la vitesse oscille deux fois par période : un maximum a lieu au maximum de hauteur, un 2e maximum est diamétralement opposé au premier (à la place du minimum des cas I et II); ce 2e maximum de vitesse a parfois lieu au minimum de hauteur (VI et IX); il coïncide plus souvent avec un 2e maximum de hauteur (VII et VIII), ce qui rappelle le comportement des vrilles. Il peut coïncider avec une 2e oscillation du rayon efficient (en IX, en X et peut-être en XI), ce qui rappelle également le comportement des vrilles; deux cas sont alors à considérer; en IX la hauteur ne montre, comme en I, II, III et IV, qu'une oscillation par période; en X l'analogie avec le type « vrille » est plus grande encore; la différence essentielle à notre avis avec la circumnutation typique des vrilles réside ici dans le faible écart entre les valeurs extrêmes de la vitesse; exceptionnellement (XI) des oscillations supplémentaires de la hauteur s'ajoutent à des fluctuations de hauteur, de vitesse et peut-être de courbure analogues à celles du type IX; nous interprétons ce mouvement comme assez comparable à celui des vrilles : la forme de la trajectoire, les variations de courbure et de vitesse seraient analogues; il se pourrait que les deux minimums supplémentaires de hauteur de XI soient provoqués par les deux maximums de courbure plus accentués peut-être qu'en VII. Le cas XII paraît assez aberrant; les coïncidences sont irrégulières; comme il s'agit d'un début d'observation et comme les valeurs extrêmes de la vitesse et de la hauteur ne sont décalées que d'une dizaine de minutes, il nous semble que ce cas ne mérite pas d'attention spéciale, au moins provisoirement.

Nous pensons que la variabilité des caractères observés tient peut-être à la superposition d'au moins deux phénomènes différents, l'un à peu près constant, l'autre plus ou moins marqué. Le phénomène constant (géodorsi-

ventralité ?) s'observerait à l'état presque pur dans les cas I et II : trajectoire oblique à un sommet, maximum de hauteur coïncidant avec un maximum de vitesse et un maximum ou un minimum de rayon efficient, variations progressives de rayon, de hauteur et de vitesse, révolution dans son ensemble (trajectoire, variations de rayon efficient, hauteur et vitesse) symétrique par rapport à un seul plan qui est vertical. A l'opposé du maximum de hauteur et de vitesse se trouve en général un minimum de hauteur et de vitesse; en fait il s'y trouve souvent un maximum de ces grandeurs. Ici se situerait le 2e phénomène, plus ou moins marqué, dont nous invoquons l'existence : une tendance (réaction d'hypercourbure ?) à la manifestation d'un 2e plan de symétrie perpendiculaire au premier, ce 2e plan de symétrie interviendrait avec netteté dans les cas V à XI; en V il concernerait le rayon, en VI la vitesse, en VII et VIII la hauteur et la vitesse, en IX le rayon et la vitesse, en X, la hauteur, le rayon et la vitesse; en XI, les fluctuations symétriques présumées de la courbure seraient peut-être assez accentuées pour provoquer les fluctuations apparemment anormales de la hauteur. Les cas aberrants III, IV et XII ne nous paraissent pas suffire à réfuter cette interprétation.

(1) Résultats publiés par A. Tronchet, Mme J. Tronchet, Mlle Y. Courtot et L. Baillaud; les références bibliographiques sont rassemblées dans L. BAILLAUD, *Recherches sur les mouvements spontanés des plantes grimpantes* (*Thèse Sciences*, Besançon, 1957).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur l'utilisation du glucose en relation avec la production d'éthylène par le* Penicillium digitatum, Sacc. Note de M. **Phan-Chon-Ton**, présentée par M. Raoul Combes.

Des essais quantitatifs ont montré : 1° que la quantité absolue d'éthylène émis par une culture de *Penicillium digitatum* dépend de la concentration du glucose fourni dans le milieu; 2° que la production d'éthylène rapportée à la quantité de glucose est très faible et 3° que l'éthylène semble être le produit d'une longue chaîne de transformations à partir du glucose.

Nous avons montré précédemment ([1]) que le glucose était un très bon aliment carboné pour le *Penicillium digitatum* et une excellente source d'éthylène. Dans la recherche des étapes du métabolisme, de ce glucide à l'hydrocarbure, nous avons été amenés à faire des calculs de rendements. Nous avons alors été frappés : 1° par la petitesse du rendement en éthylène lorsqu'on part du glucose, et 2° par la variabilité de ce rendement. De nouvelles expériences nous ont apporté des précisions numériques sur ce point.

Concentration et rendement. — Nous résumons dans le tableau I les résultats de trois essais faits avec des concentrations différentes de glucose dans les milieux de culture.

Tableau I.

	Essai I.	Essai II.	Essai III.
Concentration du glucose (mg/ml)...	500/50	265/50	90/50
Concentration moléculaire (M)......	0,056	0,029	0,01
Éthylène total produit (μg.)........	140	80	180
Rendement en poids (*) (‰).......	0,28	0,3	2
Rendement moléculaire (**) (‰)....	1,7	2	13

(*) Poids d'éthylène produit rapporté au poids de glucose fourni.

(**) Nombre de molécules-grammes d'éthylène rapporté au nombre de molécules-grammes de glucose fourni.

On voit d'après ce tableau que, plus la concentration en glucose est faible, plus le rendement est grand. De ce point de vue donc, on aurait intérêt à opérer avec la concentration la plus faible possible.

Bilan d'utilisation. — Cette étude a été faite au moyen de glucose marqué au ^{14}C. Les résultats de deux essais sont inclus dans le tableau II.

On voit d'après ces nombres que la quasi-totalité du carbone fourni sous forme de glucose se retrouve dans le champignon. Le terme « champignon » dans le tableau II désigne le résidu sec d'un triple lavage préliminaire suivi d'une extraction à l'eau chaude. La radioactivité mesurée se trouve donc localisée sur les parois et le contenu cellulaire insoluble des filaments mycéliens. Dans l'état actuel de nos recherches, nous ne pouvons savoir avec certitude s'il s'agit d'une adsorption ou d'une véritable assimilation

par les cellules du *Penicillium*. Remarquons toutefois que les produits (glucides, acides organiques, aminoacides) de l'hydrolyse du résidu sec par l'acide chlorhydrique 6 N pendant 24 h, séparés par chromatographie, sont tous radioactifs, ce qui nous fait pencher vers l'idée d'une véritable assimilation.

Tableau II.

	Essai I.	Essai II.
Concentration du glucose dans le milieu (M)	0,005	0,03
Activité totale initiale (coups/mn)	$8,10^5$	$1,6.10^6$
Activité totale retrouvée dans :		
Éthylène	Traces	$0,01.10^6$
CO_2	$0,32.10^5$	0,11 »
Milieu	0,10 »	0,45 »
Champignon	7 »	1 »
Total	$7,42.10^5$	$1,57.10^6$

Évolution dans le temps de la radioactivité spécifique de l'éthylène. — Lorsqu'à une culture au repos sur milieu épuisé, on fournit à nouveau du glucose à une concentration convenable déterminée d'après les données ci-dessus, on observe une reprise très rapide de l'activité vitale du champignon et une émission presque instantanée d'éthylène.

Nous avons fait deux essais complémentaires.

Essai A : Fourniture de glucose radioactif (radioactivité spécifique : 20 000 coups/mn/mg; concentration : 0,1 M) à une culture non radioactive.

Essai B : Fourniture de glucose non radioactif (concentration : 0,1 M) à une culture qui s'était développée sur un milieu renfermant du glucose radioactif.

Les résultats sont traduits par les graphiques ci-après (*fig.* 1 et 2) où les traits continus se rapportent au poids de gaz émis et les traits discontinus, à la radioactivité spécifique de ce dernier.

Il faut rappeler le fait essentiel que les cultures auxquelles le glucose radioactif a été fourni étaient à l'état de repos, ce qui veut dire que le glucose ajouté est l'unique source de carbone apportée de l'extérieur. Si donc il y a des variations dans l'activité spécifique de l'éthylène émis, les atomes de l'isotope stable du carbone qui en sont la cause ne peuvent provenir que de la culture elle-même.

Discussion. — La première constatation qu'on peut faire, est que l'émission d'éthylène est quantitativement un phénomène d'une importance très secondaire dans le métabolisme général du *Penicillium digitatum*, puisque le rendement du glucose en cet hydrocarbure n'est que de l'ordre du millième, et, dans les meilleures conditions, du centième.

Le deuxième fait à noter est que l'éthylène semble être le produit d'une longue chaîne d'élaboration. C'est ce que montrent les résultats de l'essai A : l'activité spécifique de l'éthylène augmente à mesure que le glucose radioactif est assimilé par le champignon.

Les résultats de l'essai B sont plus difficiles à interpréter. La partie descendante de la courbe de la radioactivité spécifique de l'éthylène confirme l'idée exprimée plus haut; la culture, qui était radioactive, voit son activité

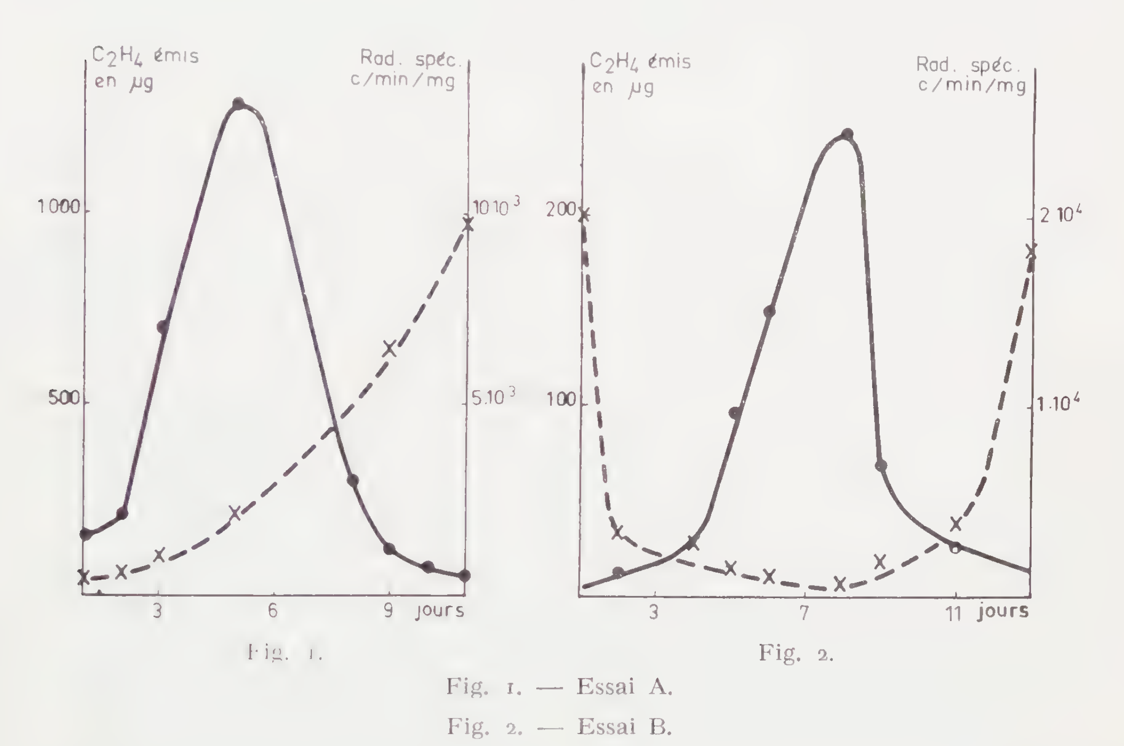


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Essai A.

Fig. 2. — Essai B.

diminuer à mesure que les molécules de glucose non marquées pénètrent dans les cellules du champignon. La remontée de cette courbe constitue une énigme; peut-être signifie-t-elle que, lorsque le champignon a épuisé la source de carbone fournie, il tire, des substances qui participent à sa structure même, les matériaux nécessaires à la formation de l'éthylène.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1243.

(Laboratoire de Biologie végétale de la Station du Froid, Bellevue, C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Détermination des phases de la dormance des bourgeons latents de Vigne* (Vitis vinifera *L.*) *au cours du cycle végétatif.* Note (*) de M. **Roger Pouget**, transmise par M. Roger Gautheret.

L'évolution des bourgeons latents de vigne, isolés de la plante mère et placés en milieu défini avec et sans traitement préalable à la « rindite », a permis d'analyser la période de dormance et de préciser dans le temps des phases caractérisées par des réactions variables en relation avec une modification supposée de l'état physiologique des bourgeons.

Après Fallot ([1]) qui a utilisé la « rindite » ([2]) pour supprimer la dormance de la vigne, nous avons montré dans une récente Note ([3]) que la toxicité de ce produit croît quand la dormance diminue « d'intensité ». Les expériences décrites ont été poursuivies de 1957 à 1960. Les mêmes méthodes ont été appliquées. Il nous a ainsi été possible de définir d'abord le cycle évolutif des bourgeons latents, ensuite l'action de la « rindite » durant ce cycle.

1. Cycle évolutif des bourgeons latents. — Les bourgeons latents, formés au cours de la phase de croissance active du cycle végétatif, n'entrent normalement en végétation qu'au printemps suivant leur formation. Séparés de la plante mère et placés dans des conditions favorables au débourrement, ces bourgeons se développent au bout d'un temps variable avec leur état physiologique au moment de la récolte. L'examen des variations des durées de débourrement à 50 % (DD 50) pour les années 1958 et 1959 (*fig.* 1 et 2) permet la mise en évidence de trois phases successives.

1° *Phase de pré-dormance*, pendant laquelle les bourgeons sont capables d'entrer en végétation au bout d'un temps assez court (de 10 à 40 jours). L'écart-type des durées de débourrement est pratiquement constant pendant cette période (*fig.* 3 et 4). L'isolement des bourgeons a pour effet de supprimer l'inhibition exercée par les sommets végétatifs et les feuilles adultes.

2° *Phase de dormance*, caractérisée par une augmentation brutale de la DD 50, suivie d'une décroissance rapide. L'état de dormance apparaît brusquement (vers la mi-août en 1958 et 1959) et atteint son intensité maximale dès son apparition. L'écart-type des durées de débourrement, très élevé au début de cette phase, décroît ensuite assez vite.

3° *Phase de post-dormance*, marquée par un changement dans la vitesse de décroissance des DD 50, qui devient plus faible. L'écart-type reste faible et sensiblement constant pendant toute cette phase.

Les droites de régression des DD 50 et des écarts-types sur le temps ont été calculées pour chacune des phases précédentes et se sont avérées significatives. La comparaison des coefficients de régression corres-

pondants n'indique aucune différence significative entre le cycle 1958-1959 et 1959-1960. Il y a donc similitude entre les variations des DD 50 et des écarts-types au cours de ces deux cycles végétatifs.

2. Action de la « rindite » sur le cycle évolutif des bourgeons latents. — La « rindite », létale pour les bourgeons pendant la phase de pré-dormance, devient ensuite accélératrice du débourrement pendant les phases de dormance et de post-dormance, puis à la fin de cette dernière phase, son action s'inverse et devient inhibitrice.

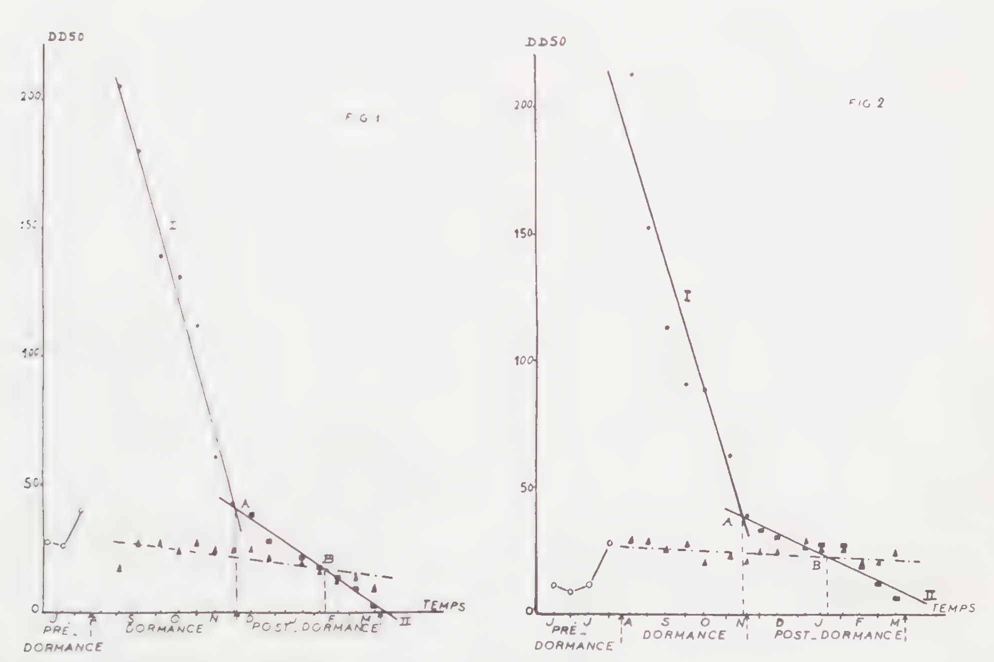


Fig. 1. — Variation des durées de débourrement à 50 % (DD 50) exprimées en jours en fonction du temps en jours (prélèvements bi-mensuels de juillet 1958 à mars 1959).
Témoin : cercles, phase de pré-dormance; points, phase de dormance; carrés, phase de post-dormance.
En trait plein (I et II), droites de régression calculées.
Rindite : triangles. En pointillés, droite de régression calculée.

Fig. 2. — Même légende que la figure 1 (prélèvements de juin 1959 à mars 1960).

Les DD 50 des lots traités à la « rindite » restent pratiquement constantes de même que leur écart-type (*fig.* 1 à 4). Les droites de régression des DD 50 sur le temps sont significatives. Le point d'intersection B de la droite de régression des DD 50 (rindite) avec celle du témoin non traité (II) détermine la date théorique à partir de laquelle l'effet de la « rindite » devient inhibiteur (4 février 1958 et 21 janvier 1959). De même, le point d'intersection A des droites de régression I et II des témoins non traités détermine la date théorique à partir de laquelle se fait le changement de la vitesse de

décroissance des DD 50 (1er décembre 1958, 10 novembre 1959). L'intervalle de temps AB est alors de 66 jours en 1958 et 72 jours en 1959, soit du même ordre de grandeur.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence trois phases au cours du cycle évolutif des bourgeons latents, une phase de pré-dormance durant laquelle la « rindite » est létale; une phase de dormance marquée par l'action accélératrice de la rindite sur le débourrement; une phase de post-dormance

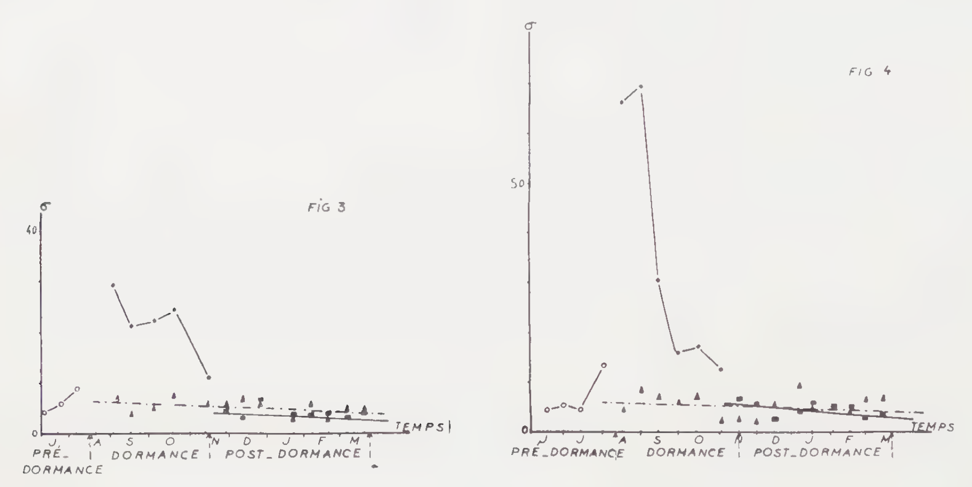


Fig. 3. — Variation de l'écart-type des durées de débourrement en fonction du temps (prélèvements de juillet 1958 à mars 1959).

Fig. 4. — Même légende que la figure 3 (prélèvements de juin 1959 à mars 1960).

au cours de laquelle l'effet de la « rindite » s'inverse et devient inhibiteur. La période qui sépare le début de cette phase de la date d'inversion s'est révélée sensiblement constante durant deux ans.

Chaque changement de phase semble correspondre à une variation de l'état physiologique des bourgeons. Une fois ces stades définis, il reste encore à préciser la nature et l'importance des variations supposées et notamment l'équilibre auxine-inhibiteur dont le rôle est primordial pendant la dormance.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) *Ann. Éc. Nat. Sup. Agr. Toulouse*, 3, 1955, p. 21.

(2) Ce terme désigne un mélange de 7 parties de monochlorhydrine du glycol, de 3 parties de dichlorure d'éthylène et de 1 partie de tétrachlorure de carbone.

(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3664.

(*Station de Recherches viticoles,*
Centre de Recherches agronomiques, I. N. R. A.,
Pont-de-la-Maye, Gironde.)

PÉDOLOGIE. — *Apparition d'aluminium échangeable au cours de l'acidification d'un sol.* Note (*) de MM. **Robert Blanchet, Jean-Claude Nadeau,** Mmes **Colette Chaumont** et **Simone Périgaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des quantités importantes d'aluminium labile apparaissent dans un sol de limon acidifié par des apports répétés d'engrais ammoniacaux. La détermination des bilans de cations échangeables et l'examen des courbes de désorption montrent que cet aluminium se trouve à l'état échangeable, au même titre que l'aluminium échangeable se formant au cours de la conservation des argiles-H.

Les argiles-H sont susceptibles de donner naissance, au cours de leur conservation, à des ions Al^{+++} échangeables provenant de leur réseau cristallin; elles deviennent ainsi peu à peu des argiles-H-Al ([1]), ([2]), ([3]). De même, l'aluminium apparaît souvent dans l' « acidité d'échange » des sols acides, qui est alors un mélange d'ions H^+ et Al^{+++} titrables ensemble par les solutions alcalines.

En suivant l'apparition d'aluminium labile au cours de l'acidification progressive d'un sol, nous nous sommes attachés à trois critères pour reconnaître son état échangeable : déplacement par les solutions salines neutres non tamponnées conservant au système sol-solution une légère acidité, participation à la compensation des charges électronégatives du sol dont l'ensemble représente la capacité d'échange T, et obéissance aux lois générales de l'adsorption applicables à l'ensemble des cations échangeables.

Techniques expérimentales. — Les études ont porté sur un sol de limon recevant depuis 1929 150 kg d'azote par hectare et par an sous forme de chlorure d'ammonium. Ce sol, laissé sans culture, renferme 15,3 % d'argile de type illitique; des prélèvements de terre sont effectués chaque année avant les apports d'engrais. L'ammonium a provoqué, par sa nitrification, une acidification très marquée du sol.

Les échantillons ont été percolés par des solutions normales et neutres de $BaCl_2$, NH_4Cl et $Ba(CH_3—COO)_2$; les ions H^+ et Al^{+++} étaient dosés dans les filtrats. Il n'y a pas, dans ces conditions, d'attaque appréciable de l'argile. La capacité d'échange T a été déterminée par des lessivages du sol avec NH_4ClN puis $NH_4—CH_3—COO$ N neutres, suivis de lavages à l'éthanol et du dosage de NH_4 retenu; les cations échangeables usuels (Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+) ont été dosés sur les extraits, leur somme S permettant de déterminer le degré de saturation S/T.

Des courbes de désorption de l'aluminium échangeable ont été établies d'une part sur une montmorillonite de Camp-Bertaux (Maroc), conservée à l'état d'argile-H et aluminisée spontanément, et d'autre part

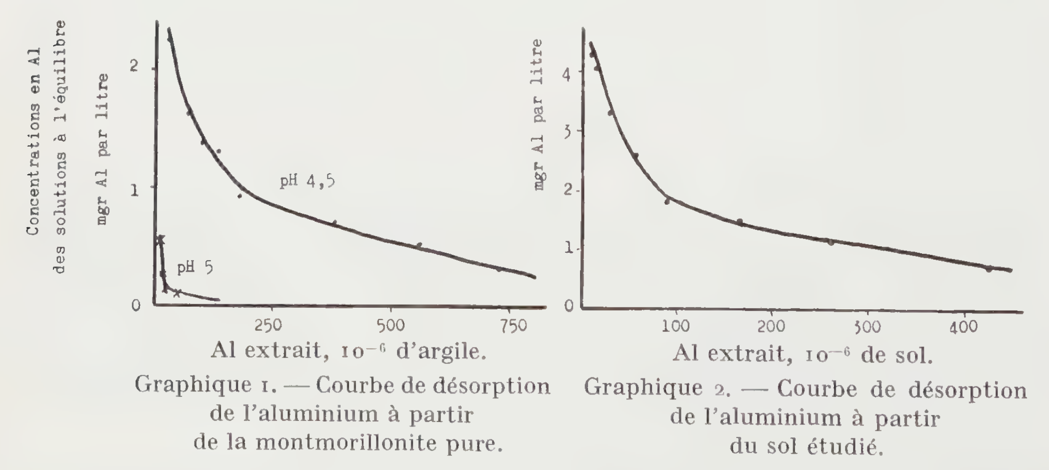
sur le sol étudié. A cet effet, des poids constants d'argile ou de terre ont été agités jusqu'à l'équilibre dans des volumes croissants de solutions d'acétate de calcium 0,01 N amenées préalablement au pH de l'argile ou du sol. Le dosage d'aluminium était effectué dans la phase liquide.

Résultats. — Les résultats sont représentés par le tableau et les graphiques ci-dessous; dans les bilans de cations échangeables, les valeurs de H^+ et de l'aluminium considérées correspondent aux extractions par NH_4ClN.

Année du prélèvement.	pH.	$100\frac{S}{T}$.	Aluminium extrait (méquiv/kg sol).		
			$BaCl_2$.	NH_4Cl.	Ba acétate.
1929	6,3	97	0	0	0
1933	5,05	73	10	0	0
1938	4,3	63	21	14	0
1945	4,2	49,5	29	29	0
1955	3,7	27,5	64	60	16,6

Année du prélèvement.	Bilan des cations échangeables (méquiv/kg).			
	S.	$S + H^+$.	$S + H^+ + Al^{+++}$.	T.
1929	176	208	208	181
1933	135	175	175	175
1938	110	152	166	167
1945	80	120	149	158
1955	51	89	149	153

On observe, au fur et à mesure de la diminution du pH et du degré de saturation, l'apparition de quantités de plus en plus grandes d'aluminium labile. En 1955, la teneur en aluminium est supérieure à la somme S des cations métalliques échangeables habituellement rencontrés dans les sols. Cet aluminium n'apparaît guère dans le traitement par la solution neutre d'acétate de baryum qui, tamponnant énergiquement le milieu, occasionne la précipitation de l'aluminium. Les solutions de $BaCl_2$ et NH_4Cl fournissent par contre des résultats assez voisins.



Al extrait, 10^{-6} d'argile.

Graphique 1. — Courbe de désorption de l'aluminium à partir de la montmorillonite pure.

Al extrait, 10^{-6} de sol.

Graphique 2. — Courbe de désorption de l'aluminium à partir du sol étudié.

D'après les bilans de cations échangeables, on constate que, dans les sols fortement acidifiés, la somme $(S + H^+)$ est nettement inférieure à la

capacité d'échange T. Par contre, la somme $(S + H^+ + Al^{+++})$, dans laquelle l'aluminium extrait est considéré comme échangeable et trivalent, correspond bien à la valeur de T. Cet aluminium apparaît donc échangeable au même titre que les autres cations métalliques et les ions H^+.

Le graphique 1 représente les courbes de désorption obtenues sur la montmorillonite pure à pH 4,5 et à pH 5. Elles possèdent la forme classique des courbes de désorption : au fur et à mesure de l'épuisement, il se produit une diminution d'abord rapide, puis de plus en plus lente de la concentration en aluminium de la solution en équilibre avec l'argile. A pH 5, les concentrations sont très réduites en raison de la faible solubilité de l'aluminium. La forme de ces courbes est identique à celle qui a été observée au cours de l'extraction d'autres cations, notamment le calcium [5]. Le graphique 2 indique la courbe similaire obtenue sur le prélèvement de 1955 du sol étudié; sa forme est bien semblable à celle des courbes du graphique 1, ce qui indique, dans les deux cas, la désorption d'aluminium échangeable. S'il s'agissait de la dissolution d'hydroxydes d'aluminium précipités, la courbe serait sensiblement parallèle à l'axe des abscisses, donc d'une allure tout à fait différente [6].

Conclusions. — L'acidification de ce sol de limon a entraîné l'apparition de quantités importantes d'aluminium échangeable, pouvant excéder la teneur du complexe adsorbant en cations métalliques habituellement rencontrés. Ces ions Al^{+++} obéissent à des équilibres de désorption, au même titre que les autres cations. Ils ne peuvent être mis en évidence par le traitement du sol avec la technique usuelle de déplacement par la solution normale et neutre d'acétate d'ammonium, qui entraîne leur précipitation à l'état d'hydroxydes; l'utilisation de solutions salines non tamponnées est nécessaire.

La présence d'aluminium échangeable dans d'autres types de sols, ainsi que ses conséquences, feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

([1]) H. Laudelout et J. P. Eeckman, *C. R. Congr. Assoc. Int. Sc. Sol*, Hambourg, 2, 1958, p. 194-199.
([2]) C. Gastuche, *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 9, 1957, p. 49.
([3]) U. A. Tchernov, *C. R. 6e Congr. Int. Sc. Sol*, Paris, B, 1956, p. 547-555.
([4]) G. Gilly, *Ann. Agro.*, 5, 1958, p. 677-689.
([5]) R. Blanchet, *Ann. Agro.*, 1, 1959, p. 5-52.
([6]) M. Fried et R. E. Shapiro, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 4, 1956, p. 471-475.

(*I. N. R. A., Station agronomique de Châteauroux, Indre.*)

PÉDOLOGIE. — *Importance de l'ion ammonium à l'état non échangeable dans un profil de sol.* Note (*) de M. **Pierre Gouny**, Mme **Suzanne Mériaux** et Mlle **Ruth Grosman**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La possibilité pour certains minéraux argileux de retenir à l'intérieur de leur réseau cristallin du potassium à l'état non échangeable a été établie depuis longtemps. On a reconnu, plus tard, que l'ammonium pouvait également faire l'objet d'une rétention analogue à celle du potassium ([1]). Toutefois, si cette rétention de l'ion ammonium à l'état non échangeable a été mise en évidence au laboratoire, dans les conditions naturelles, l'importance du phénomène a été souvent sous-estimée.

La fixation de l'ammonium, sous forme non échangeable, peut cependant intéresser une fraction appréciable de l'azote du sol, notamment dans les horizons profonds. Le taux d'azote total, déterminé par la méthode Kjeldahl, doit donc subir une correction pour fournir une estimation correcte de l'azote organique. A défaut de cette correction, la richesse apparente en azote de la matière organique se trouve majorée et l'on obtient des rapports C/N anormalement bas.

Nous avons été conduits à préciser l'ampleur et les limites du phénomène, dans les conditions naturelles, à l'occasion de l'étude d'un profil de sol sous forêt. Le sol étudié est un limon lessivé acide de la vallée de la Saône, de 1,50 m d'épaisseur, reposant sur une formation sableuse. Sur ce profil, des prélèvements systématiques d'échantillons ont été effectués sur une profondeur de 2 m. Nous retiendrons ici les résultats obtenus sur quatre échantillons moyens représentant l'horizon d'entraînement, l'horizon d'accumulation, le limon non évolué et le substratum sableux. Le rapport C/N, établi en utilisant la détermination de l'azote total, s'abaissait à 4,1.

	Argile (%).	pH.	Carbone organique (‰).	Azote total (‰).	$\frac{C}{N}$ apparent.
Horizon superficiel (5-13)	18,0	4,9	17,0	1,07	15,8
Horizon d'accumulation (90-100)	50,0	4,5	2,2	0,37	5,9
Limon originel (135-144)	33,0	4,4	1,1	0,27	4,1
Sable sous-jacent (155-170)	20,0	4,8	1,1	0,27	4,1

A. *Mise en évidence du phénomène.* — La détermination de l'azote ammoniacal, retenu à l'intérieur des réseaux cristallins, a été longtemps rendue difficile du fait de l'absence d'une technique simple et fidèle pour l'extraction de l'ion ammonium. Nous avons utilisé la méthode mise au point récemment par Dharival et Stevenson ([2]) : extraction fluorhydrique après traitement par une solution de KOH à chaud.

La présence d'azote ammoniacal, à l'état non échangeable, a été reconnue dans tous les échantillons du profil. Une fraction importante de l'azote dosé par la méthode Kjeldahl provient ainsi de l'ammonium. Cette fraction représente seulement le 1/20e de l'azote total en surface, tandis qu'elle en représente la moitié en profondeur. Par différence entre le taux d'azote total et le taux d'azote ammoniacal, il est possible de calculer le taux d'azote organique et le C/N réel de la matière organique.

	N total.	N ammoniacal non échangeable.	N organique.	$\frac{C}{N}$ réel.
Horizon superficiel (5-13)	1,07	0,07	1,00	17,0
Horizon d'accumulation (90-100)	0,37	0,13	0,24	9,2
Limon originel (135-144)	0,27	0,13	0,14	7,9
Sable sous-jacent (155-170)	0,27	0,11	0,16	6,9

B. *Conditions de fixation de l'ammonium.* — La quantité d'azote ammoniacal, fixé le long du profil, varie dans le même sens que le taux d'argile. Elle est inférieure ou égale à 0,07 ‰ dans l'horizon d'entraînement. Elle s'élève jusqu'à 0,13 ‰ dans l'horizon d'accumulation pour retomber à un taux intermédiaire en profondeur. L'amplitude de ces variations est cependant inférieure à celle observée dans les taux d'argile, car la fixation maximale possible par le sol peut être supérieure à la quantité effectivement fixée.

La détermination de la capacité totale de fixation de l'ion ammonium, sous forme non échangeable, reflète davantage, au contraire, les variations observées dans le taux de colloïdes minéraux. Cette détermination a été faite après saturation du sol par une solution normale de $ClNH_4$, lavage à l'alcool et séchage à l'air. L'ammonium ainsi fixé a été déterminé comme précédemment.

Le pouvoir de fixation apparaît le long du profil toujours supérieur à 3 milliéquiv. (m. e.) pour 100 g d'argile. Il est sensiblement constant dans l'horizon d'entraînement et dans l'horizon d'accumulation du fait de la similitude dans la nature de l'argile, mais apparaît plus élevé en profondeur (7 m. e.). Il demeure inférieur au taux de fixation généralement admis pour l'illite (8 m. e.).

La capacité totale de fixation représente un taux d'azote inférieur à 0,08 ‰ dans les horizons superficiels, tandis qu'elle atteint 0,26 ‰ dans les horizons d'entraînement. L'ammonium, effectivement fixé dans les conditions naturelles du profil étudié, représente la quasi-totalité de cette capacité de fixation dans l'horizon superficiel. Mais, la proportion diminue ensuite assez rapidement et, dès 60 cm de profondeur, l'ammonium fixé ne représente plus que la moitié du pouvoir de fixation.

Conclusion. — L'étude détaillée d'un profil de sol acide permet de déceler la présence de quantités élevées d'ammonium sous forme non

échangeable à l'intérieur des réseaux cristallins des minéraux argileux. Le pouvoir de fixation totale du sol pour l'ammonium est lié au taux d'argile dans le limon. Cette relation ne s'observe plus dans le substratum de nature différente. La capacité de fixation n'est qu'imparfaitement saturée dans les horizons profonds, tandis qu'elle l'est presque totalement dans la couche superficielle. Sur le plan agronomique, il paraît indispensable de souligner l'importance de ce stock d'azote ammoniacal dans le sol, car, par sa libération éventuelle, il peut perturber le bilan d'azote minéral.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) R. Chaminade, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 264.

(2) A. P. S. Dharival et F. J. Stevenson, *Soil Science*, 86, 1958, p. 343.

(*Station d'Agronomie de Dijon, I. N. R. A.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Esters-sulfates de stéroïdes hormonaux. Isolement de l'ester-sulfate de 5-androstène 3β-ol 17-one (déhydroépiandrostérone) dans une tumeur cortico-surrénalienne. Absence du stéroïde libre* [1]. Note de

M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une tumeur corticosurrénalienne et dans le plasma du sang veineux efférent, l'ester-sulfate de déhydroépiandrostérone (DHEA) a été isolé à l'exclusion du stéroïde libre; au contraire, de l'androstènedione et de la 11β-hydroxyandrostènedione libres ont été mises en évidence. La signification de ce premier isolement dans du tissu surrénalien d'un stéroïde hormonal conjugué est discutée; la sécrétion surrénalienne de sulfate de DHEA pourrait expliquer diverses contradictions des recherches antérieures sur les androgènes surrénaliens.

La 5-androstène 3β-ol 17-one (DHEA) du plasma veineux périphérique [2] n'est pas libre mais conjuguée aux acides sulfurique [3] et phosphorique [4]. Des expériences de biogénèse [5], [6], [7], [8], l'isolement de la DHEA dans les surrénales fœtales [9] ou tumorales [10], [11] et trois fois dans le sang veineux surrénalien [12], [13], [14] confirment les données de la pathologie sur son origine surrénalienne. Mais la DHEA n'a pas été isolée du plasma veineux surrénalien [14], [15], [16], de perfusat [17] ni du tissu surrénalien [18]; on a supposé alors la sécrétion surrénalienne de 17-hydroxyprégnènolone [19] transformée en DHEA à la périphérie [20], [21].

On peut penser cependant que la DHEA, au moins partiellement, est produite directement par la cortico-surrénale [22], et expliquer les contradictions précédentes par sa sulfoconjugaison intra-surrénalienne.

Partie expérimentale. — 148,5 g d'une tumeur surrénalienne de 184 g, extirpée chirurgicalement, ont été broyés et lyophylisés. Les stéroïdes libres ont été extraits avec l'appareil de Kumagawa par l'hexane, le benzène et le dichlorométhane. Ils ont été purifiés par le réactif T de Girard et chromatographiés sur alumine et sur papier. Environ 90 μg de 11 β-hydroxyandrostènedione et environ 15 μg d'androstènedione ont été isolés; on n'a pas mis en évidence de DHEA libre.

Le tissu lyophylisé a été ensuite extrait par le méthanol afin de rechercher les 17-CS conjugués. Après traitement par précipitation dans l'acétone-méthanol et par chromatographie sur Florisil, les éluats acétone-alcooliques 98-2 ont été chromatographiés sur papier dans le système B 5-10 [3] et dosés par la réaction de Zimmermann après élution. 120 μg de sulfate de DHEA (pour la tumeur entière) ont été mesurés. L'identité de l'ester-sulfate de DHEA a été vérifiée par la réaction au bleu de méthylène sur les chromatogrammes [23] et par solvolyse par l'acétate d'éthyle [24] suivie de chromatographie sur papier de la DHEA libérée.

La présence de sulfate de DHEA dans le tissu surrénalien contraste avec l'absence de DHEA libre; celle-ci ne peut être attribuée à une raison technique ([25]) car deux 17-CS libres ont été isolés au cours de l'expérience.

Ces résultats sont confirmés par l'étude des sangs veineux périphérique et surrénalien et de sang exsudé de la tumeur au cours des manipulations initiales. Une méthodologie analogue a permis de mesurer 340 µg de sulfate de DHEA, 45 µg de sulfate d'androstérone et 20 µg de sulfate d'étiocholanolone pour 100 ml de plasma veineux périphérique; dans le plasma veineux surrénalien, 535 µg pour 100 ml de sulfate de DHEA et des traces des deux autres sulfates, ont été mesurés; dans le sang exsudé de la tumeur, seul du sulfate de DHEA a été isolé ([26]). Le sulfate de DHEA semble donc provenir du tissu surrénalien, contrairement aux sulfates d'androstérone et d'étiocholanolone; l'absence de DHEA libre dans les plasmas confirme l'absence de sécrétion de DHEA libre et la production surrénalienne de sulfate de DHEA.

Discussion. — On peut penser que quand la DHEA n'a pas été isolée ([14]), ([15]), ([16]), ([17]), ([18]) c'est que le sulfate n'a pas été extrait ou hydrolysé. Inversement, dans les expériences où la DHEA a été isolée ([5]), ([6]), ([7]), ([9]), ([10]), ([13]), l'acétate d'éthyle a pu provoquer une solvolyse ([24]); une hydrolyse a pu survenir dans les deux cas ([11]), ([12]) où de l'androstérone libre a aussi été isolée. Dans un cas cependant [*in* ([14])], ces hypothèses ne tiennent pas. D'ailleurs la DHEA pourrait être produite par le tissu surrénalien et ensuite sulfoconjuguée car, dans un autre cas de tumeur, nous avons isolé environ 75 µg de DHEA libre à côté de 500 µg de sulfate de DHEA.

Ainsi, la DHEA, au moins partiellement, est sulfoconjuguée par la surrénale; il n'est pas impossible, vu l'instabilité des diesters sulfuriques de 17-CS et d'alcools [méthanol ([27])], que l'ester-sulfate isolé dérive d'un sulfatidyl ([28]). Une alternative à notre hypothèse est que le sulfate de DHEA provienne du métabolisme périphérique d'un précurseur surrénalien en excès ([20]), ([21]) et soit ensuite stocké dans la surrénale. Cette éventualité est peu probable car on aurait isolé aussi dans le tissu surrénalien les sulfates d'androstérone et d'étiocholanolone présents dans le plasma périphérique. D'ailleurs au cours d'une tumeur surrénalienne, on a montré *in vivo* que la 17-hydroxyprégnènolone est transformée en DHEA plus que chez un sujet normal ([8]), ce qui permet d'impliquer une activité surrénalienne pour cette conversion.

On conçoit l'importance théorique de l'isolement du sulfate de DHEA dans la surrénale, rapporté ici pour la première fois, s'il signifie sa production par le tissu endocrinien. La sulfoconjugaison est considérée, jusqu'à présent, comme une modalité de l'inactivation et de l'élimination des métabolites hormonaux. Son existence au niveau d'un parenchyme endocrinien nécessite d'en apprécier l'importance et la signification.

(1) Avec l'aide technique de M[lles] C. Corpechot et Y. Fordoxel.
(2) C. J. Migeon et J. E. Plager, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 767.
(3) E. E. Baulieu, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 20, 1960, p. 900.
(4) G. W. Oertel et K. B. Eik-Nes, *Acta Endocrinol.*, 30, 1959, p. 93.
(5) E. Bloch, R. I. Dorfman et G. Pincus, *Arch. Biochem. Biophys.*, 61, 1956, p. 245.
(6) E. Bloch, R. I. Dorfman et G. Pincus, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 737.
(7) M. Glodstein et R. I. Dorfman, *Biochem. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 190.
(8) S. Solomon, A. C. Carter et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 351.
(9) E. Bloch, K. Benirschke et E. Rosemberg, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 626.
(10) L. O. Plantin, E. Diczfalusy et G. Birke, *Nature*, 179, 1957, p. 421.
(11) M. Keller, A. Hauser et A. Walser, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 18, 1958, p. 1384.
(12) I. E. Bush, J. Swale et J. Patterson, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 16 P.
(13) I. E. Bush et V. B. Mahesh, *J. Endocrinol.*, 18, 1959, p. 1.
(14) M. E. Lombardo, C. Mc Morris et P. B. Hudson, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 426.
(15) E. B. Romanoff, P. Hudson et G. Pincus, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 13, 1953, p. 1546.
(16) G. Pincus et E. B. Romanoff, *Ciba Fndtn. Coll. Endocrinol.*, 8, 1955, p. 97.
(17) E. Bloch, R. I. Dorfman et G. Pincus, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 85, 1954, p. 106.
(18) R. Neher et A. Wettstein, *Acta Endocrinol.*, 35, 1960, p. 1.
(19) H. Carstensen, G. W. Oertel et K. B. Eik-Nes, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2570.
(20) G. W. Oertel et K. B. Eik-Nes, *Fed. proc.*, 17, 1958, p. 400.
(21) G. W. Oertel et K. B. Eik-Nes, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 766.
(22) S. Lieberman et R. L. Wande Wiele, *Proc. 4th Int. Congress of Biochemistry*, IV, *Biochemistry of steroids*, E. Mosettig, Pergamon Press, 1959, p. 193.
(23) O. Crepy et O. Judas, *Rev. Fse. Et. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 284.
(24) S. Burstein et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 331.
(25) L. Fieser et M. Fieser, *Steroids*, Reinhold, New-York, 1959, p. 726.
(26) De plus du sulfate de 7-oxo DHEA a été isolé (à paraître).
(27) R. Emiliozzi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 911.
(28) G. W. Oertel, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Chimie médicale
Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE. — *Action du facteur température sur le développement nymphal de* Chortophila brassicæ *Bouché* (Diptera muscidæ) : *Arrêt de développement et diapause.* Note (*) de M. **Jacques Missonnier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les pupes de *Chortophila brassicæ* Bouché, issues d'élevages effectués à 20°, se développent à 15 et à 20° mais n'évoluent pas à 10 et à 25 ou 30°. L'inhibition du développement observée à 25 ou 30° cesse dès que les pupes sont placées à 15 ou à 20°; elle ne se produit pas si les nymphes ont commencé leur évolution à 15 ou à 20°, puis sont soumises à 25 ou 30°; il s'agit là d'un arrêt de développement d'un type particulier qui n'intéresse qu'une phase limitée et précoce de l'évolution nymphale. Au contraire, l'inhibition observée à 10° a les caractéristiques d'une diapause.

Dans une Note précédente [1], nous avions indiqué que les pupes de *Chortophila brassicæ* Bouché, obtenues par élevage des larves à une température supérieure à 15°, étaient « susceptibles de se développer rapidement, à condition qu'elles soient elles-mêmes exposées à des températures favorables, comprises entre 10 et 20° ». L'action de différentes températures constantes (3, 10, 15, 20, 25 et 30°) sur des pupes obtenues par élevage de larves à 20° a été étudiée en détail [2].

Action des températures constantes sur les pupes de *Ch. brassicæ.* — Quand les pupes sont placées aussitôt après leur formation aux différentes températures citées, elles donnent des adultes à 15 et à 20° seulement; les durées moyennes du développement nymphal sont respectivement de 20 et de 13 jours. A 25 et à 30° au contraire, les nymphes restent à un stade très précoce de leur évolution sans subir de développement : elles meurent les unes après les autres, en moins de 75 jours à 30°. A 10° il n'est pas observé de sorties d'adultes dans des délais normaux : des mouches apparaissent après plus de quatre mois, de manière très échelonnée; les pupes ne se développent jamais à 3°. Dans ces deux derniers cas, les nymphes ont leur évolution arrêtée au même stade que celles qui sont soumises à 25 ou 30° : elles sont bien formées; les phénomènes d'histolyse des tissus larvaires sont achevés. C'est à un stade comparable qu'a lieu la diapause [1].

D'après ces résultats, l'intervalle de température à l'intérieur duquel les pupes de *Ch. brassicæ* sont susceptibles de se développer paraît très étroit : plus de 10°, en moins de 25°. Cependant les durées d'évolution observées à 15 et à 20° permettent de supposer que la température seuil inférieur théorique de développement devrait être voisine de 5°; de plus, les lots hétérogènes de pupes de la première génération récoltées dans le sol, donnent des adultes à toutes les températures comprises entre 5 et 30°.

Les expériences suivantes ont eu pour but d'expliquer ces observations contradictoires et de vérifier et de compléter les notations de Koshan-

chikov (1939) : d'après lui les pupes placées initialement à 25° se développent rapidement dès qu'elles sont soumises à une température inférieure à 20°.

Action de différentes températures constantes appliquées successivement aux pupes de *Ch. brassicæ*. — Des lots importants de pupes de *Ch. brassicæ* obtenues par élevage de larves à 20°, ont été placés dès leur formation aux différentes températures citées; après des temps variables (3, 7, 15, 25, 40, 60 et 80 jours), des pupes ont été prélevées dans ces lots et réparties par groupes de 80 aux différentes températures suivantes : 10, 15, 20 et 30°.

1° *Pupes soumises initialement à* 25 *et* 30° : Elles se développent quand on les place à 20, à 15 ou à 10°, quelle que soit la durée du séjour préalable à température élevée, toujours dans des temps égaux. Le passage de 25 à 30° ou de 30 à 25° ne permet aucun développement.

2° *Pupes soumises initialement à* 15 *et à* 20° : Elles poursuivent leur évolution selon la règle de la constante thermique quand on les met à 10, à 25 et à 30°.

Ces deux premières séries de constatations montrent que l'inhibition du développement des pupes observée à 25 et 30° ne peut pas être assimilée à une diapause ou même à un arrêt de développement classique : en effet, le développement s'effectue dès que la température est abaissée, quelle que soit la durée du séjour initial à 25 ou 30° (3 à 80 jours); en deuxième lieu, il suffit que l'évolution des pupes ait commencé à 15 ou à 20° pour qu'elle puisse se poursuivre à 25 ou à 30°. Cette inhibition n'intéresse donc qu'un stade très précis, très court et précoce du développement nymphal : elle ne joue plus dès que ce stade est franchi.

Enfin les inhibitions observées à 25 et 30° d'une part et à 10° d'autre part, n'ont pas les mêmes caractères, ne sont pas équivalentes : en effet les pupes dont le développement est arrêté à 25 ou à 30°, évoluent dès qu'elles sont placées à 10°. La nature différente des phénomènes observés à 10° et à 25 ou 30° va être confirmée.

3° *Pupes soumises initialement à* 10° : Elles perdent progressivement, en moins de sept jours, la faculté de se développer à 15 et à 20°; il semble donc que cette température puisse provoquer chez les nymphes de *Ch. brassicæ* un état de diapause que les conditions d'élevage des larves n'avaient pas induit [1]. Si le séjour initial à 10° est très prolongé (40, 60 et 80 jours), on observe, après exposition à 15 et 20°, des sorties de mouches adultes en proportions croissantes et dans des délais de plus en plus courts, supérieurs cependant aux temps normalement nécessaires à l'évolution des nymphes : ces faits sont comparables à ceux qui sont observés au cours des expériences de rupture de diapause [1]. Il semble donc que cette température de 10° qui a induit une diapause nymphale puisse ensuite l'éliminer :

cela explique les sorties de mouches observées après plus de quatre mois de séjour à 10°, au cours de la première expérience.

Après passage à 25 ou à 30°, il n'est pas observé de sorties d'adultes, quelle que soit la durée d'exposition préalable à 10° (80 jours au maximum ici) : la levée de l'état de diapause n'empêche donc pas l'inhibition du développement par les fortes températures; au contraire les pupes qui ont subi d'abord cette inhibition de leur développement à 25 ou 30° ne peuvent plus entrer en diapause à 10°.

4° *Pupes soumises initialement à 3°* : Une exposition de 3 à 15 jours à 3° permet aux pupes de se développer à toutes les températures étudiées, de 10 à 30°, en proportion plus faibles à 10, 25 et 30° qu'à 15 et à 20°.

Ces différentes expériences permettent de compléter la courbe de développement nymphal de *Ch. brassicæ* : celui-ci dure en moyenne de 35 à 40 jours à 10°, 8 jours à 25 et à 30°; la température seuil minimale théorique de développement est effectivement voisine de 5°. Les résultats obtenus expliquent les phénomènes d'estivation observés sous les conditions naturelles, dans les populations de pupes de la première génération de *Ch. brassicæ* : il suffit en effet qu'elles soient soumises à des températures à peine supérieures à 20°, pour que leur développement soit inhibé; celui-ci reprend de lui-même dès que le sol se refroidit. Un nouveau facteur du déterminisme de la diapause nymphale est mis en évidence : celui-ci est habituellement induit par les conditions d'évolution des larves (température inférieure à 15°) (¹).

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(¹) J. MISSONNIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 143-145.

(²) En conditions expérimentales, l'élevage des larves à 20° donne toujours un certain pourcentage de pupes qui présentent une diapause typique (moins de 20 %). Aussi dans tous les lots des expériences citées ici, il y a toujours eu des pupes qui n'évoluaient pas.

Dans ces essais, les pupes étaient placées par groupes de 80 à 100 dans des flacons de 100 ml à demi rempli de terre fine, maintenue très légèrement humide.

(³) I. V. KOSHANCHIKOV, *Bull. Inst. Zool. Appl. Phytopath.*, Leningrad, 7, 1939, p. 5-14.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Recherches de la Chaire de Zoologie de l'École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude autoradiographique de l'incorporation de thymidine tritiée dans les œufs* d'Arbacia lixula *L.* Note (*) de M. **Victor Nigon** et Mlle **Jacqueline Nonnenmacher**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les premiers instants du développement de l'œuf, diverses obscurités règnent actuellement sur le comportement de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Chez plusieurs espèces d'Oursins, deux questions ont fait l'objet d'études spéciales :

1° Quel est le contenu en ADN de la vésicule germinative, des pronuclei et du noyau de segmentation? D'après certains auteurs ([1]), ces structures ne contiendraient pas trace d'ADN, la plupart estiment toutefois qu'il s'en trouve une certaine quantité. Certains se sont bornés à une observation qualitative ([2]). D'autres ([3]) admettent que le taux d'ADN va en croissant au cours des divisions successives. Mc Master ([4]) enfin, considère que le noyau de fécondation contient autant d'ADN que les noyaux des stades ultérieurs; elle remarque cependant que le pronucleus femelle a un coefficient d'extinction trop faible pour être mesurable.

2° D'où provient l'ADN qui se forme au cours de la segmentation? Depuis l'hypothèse de Brachet ([5]) faisant dériver l'ADN de l'ARN, de nombreuses possibilités ont été envisagées. L'une des dernières en date considère l'existence soupçonnée, dans le cytoplasme de l'œuf, de substances présentant avec l'ADN une parenté suffisante pour se confondre avec lui dans les techniques habituelles d'extraction et de dosage ([6]), ([10]). Ces substances seraient-elles à l'origine de l'ADN nucléaire?

Il nous a semblé qu'en utilisant les propriétés de la thymidine pour analyser la synthèse de l'ADN dans l'œuf d'Oursin, il serait possible d'apporter une contribution à la solution de ces problèmes. On sait, en effet, que cette substance s'incorpore de façon préférentielle dans l'ADN et, en particulier que l'œuf d'Oursin la fixe activement ([7]).

Matériel et méthodes. — Les œufs ont été fournis par des *Arbacia lixula* fraîchement pêchés dans la rade de Villefranche ([8]). La ponte a été provoquée en ouvrant le test. Les œufs sont répartis en très petits lots dans des godets de 1 ml d'eau de mer additionnée de thymidine tritiée (1100 mC/mM; concentrations utilisées : 40, 30 et 2 μC/ml). La fécondation est pratiquée dans ces godets et le développement s'y poursuit à la température ambiante (26° C). Au cours de certaines expériences, les embryons ne sont placés dans la thymidine, durant 1 h, qu'après 4 h de développement dans l'eau de mer ordinaire. Les fixations sont effectuées au Bouin ou à l'alcool acétique. L'autoradiographie est pratiquée à l'aide d'émulsion pelliculable Kodak AR-10 avec un temps d'exposition de deux semaines.

Résultats. — L'incorporation, lorsqu'elle existe, paraît être exclusivement nucléaire. Le résultat des digestions enzymatiques indique que cette incorporation s'effectue uniquement dans l'ADN.

Parmi les œufs fixés 30 mn après le début du développement, on trouve une proportion élevée de noyaux de fécondation non marqués. Les autres manifestent une incorporation tantôt très faible, mais parfois assez forte. Ces inégalités correspondent à la dispersion habituelle dans les vitesses de développement des embryons d'Oursin : il semble donc qu'en moyenne l'incorporation de la thymidine dans l'ADN nucléaire y débute 30 mn environ après la fécondation. Cette incorporation paraît se développer parallèlement à la formation des asters, comme chez *Strongylocentrotus purpuratus* (9). Après 1 h, le marquage atteint son maximum à la métaphase. Si l'on compare ce marquage à celui des métaphases qu'on peut voir dans des œufs développés durant 4 h dans l'eau de mer ordinaire, puis 1 h en présence de thymidine, on constate que les intensités sont de même ordre. En revanche, les œufs développés durant 5 h en présence de thymidine manifestent des marquages beaucoup plus élevés. Enfin, l'intensité du marquage est sensiblement identique quelle que soit la concentration de thymidine à laquelle les œufs ont été soumis.

Discussion. — Les observations effectuées semblent permettre deux sortes de conclusions :

1° *S'il existe, dans l'œuf d'Oursin, des polynucléotides proches de l'ADN, précurseurs de l'ADN nucléaire, ils doivent être sans doute dégradés au préalable ce qui implique, pour eux, la perte de toute fonction génétique éventuelle.* En effet, de tels précurseurs directs entreraient en concurrence avec la thymidine tritiée, celle-ci étant alors nécessairement désavantagée. Il en résulterait une influence notable de la concentration de thymidine sur l'intensité du marquage : or, cette influence n'est pas constatée dans l'intervalle de concentration, allant de 1 à 20, qui a été utilisé. D'autre part, la faible quantité de ces polynucléotides trouvée dans l'œuf d'Oursin serait épuisée par les premières divisions (1), (10). Il en résulterait, s'ils se transformaient directement en ADN, des conditions de concurrence avec la thymidine très différentes entre la première et la cinquième heure du développement. En fait, il semble que la quantité de thymidine incorporée au cours d'un cycle de division de 1 h reste constante.

2° *Le noyau de fécondation contient sans doute une quantité d'ADN analogue à celle que contiennent les noyaux de la morula.* En effet, si ce noyau était dépourvu d'ADN, la synthèse qui précède la première division devrait créer la totalité d'un stock diploïde d'ADN, ce qui produirait un marquage très intense, analogue à celui des œufs qui ont subi plusieurs cycles de division en présence de thymidine. Le fait que la quantité de thymidine incorporée entre la fécondation et l'achèvement de la première division soit analogue à celle que fixe un noyau d'un stade plus évolué au cours d'un cycle de division, tend à prouver que les noyaux primitifs contiennent, avant de se préparer à la division, autant d'ADN que les noyaux des stades ultérieurs.

Peut-être faudra-t-il invoquer, pour expliquer la faible colorabilité du pronuclei, la nature des protéines auxquelles se trouvent à ce stade, liés les acides nucléiques? Ces protéines se trouvent sans doute en voie de remaniement, les protamines du spermatozoïde devant être remplacées par des protéines plus complexes. De ce fait, le complexe nucléoprotéique pourrait manifester une labilité particulière vis-à-vis des traitements histologiques.

Nous préciserons pour terminer que nos conclusions reposent sur des observations grossièrement quantitatives. Des études actuellement en cours, moyennant l'emploi d'extractions chimiques, permettront sans doute une appréciation plus certaine sur la valeur de nos conclusions provisoires.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) A. Marshak et C. Marshak, *Exp. Cell. Res.*, 5, 1953, p. 288-320; 8, 1955, p. 126-146; 10, 1956, p. 246-247.

(2) M. H. Burgos, *Exp. Cell. Res.*, 9, 1955, p. 360-363; J. Brachet et A. Ficq, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 431-446.

(3) L. Lison et J. Pasteels, *Arch. Biol.*, 62, 1951, p. 1-43.

(4) R. Mc Master, *J. exp. Zool.*, 130, 1955, p. 1-27.

(5) J. Brachet, *Arch. Biol.*, 48, 1937, p. 529-548.

(6) E. Zeuthen, *Arch. Neerl. Zool.*, 10, 1952, suppl. 1, p. 31.

(7) C. V. Harding et W. L. Hugues, *Biol. Bull.*, 115, 1958, p. 372.

(8) Une partie de ce travail a été accomplie au cours de séjours à la station zoologique de Villefranche-sur-Mer.

(9) N. L. R. Bucher et D. Mazia, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 7, 1960, p. 651-655.

(10) E. Hoff-Jorgensen, *7th Colston Res. Symp. Bristol*, 1954, p. 79-90; A. H. Whiteley et F. Baltzer, *Publ. Staz. zool. Napoli*, 30, 1958, p. 402-457.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Caractéristiques électroniques des polyènes conjugués d'intérêt biologique (caroténoïdes, vitamines A, rétinènes).* Note (*) de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié récemment [1] la structure électronique des différents isomères du rétinène en relation avec le problème de la vision scotopique [2], ainsi que la question du mécanisme de l'isomérisation des polyènes conjugués [3] en liaison avec la nature « empêchée » du néo *b*-rétinène [4]. La présente Note apporte des renseignements complémentaires sur les caractéristiques électroniques du β-carotène, de la vitamine A_1, du rétinène et des β-apo-8'-, β-apo-10'-, β-apo-12'-, β-apo-14'-caroténals [*fig.* 1 et tableau I, calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires [5]].

Tableau I.

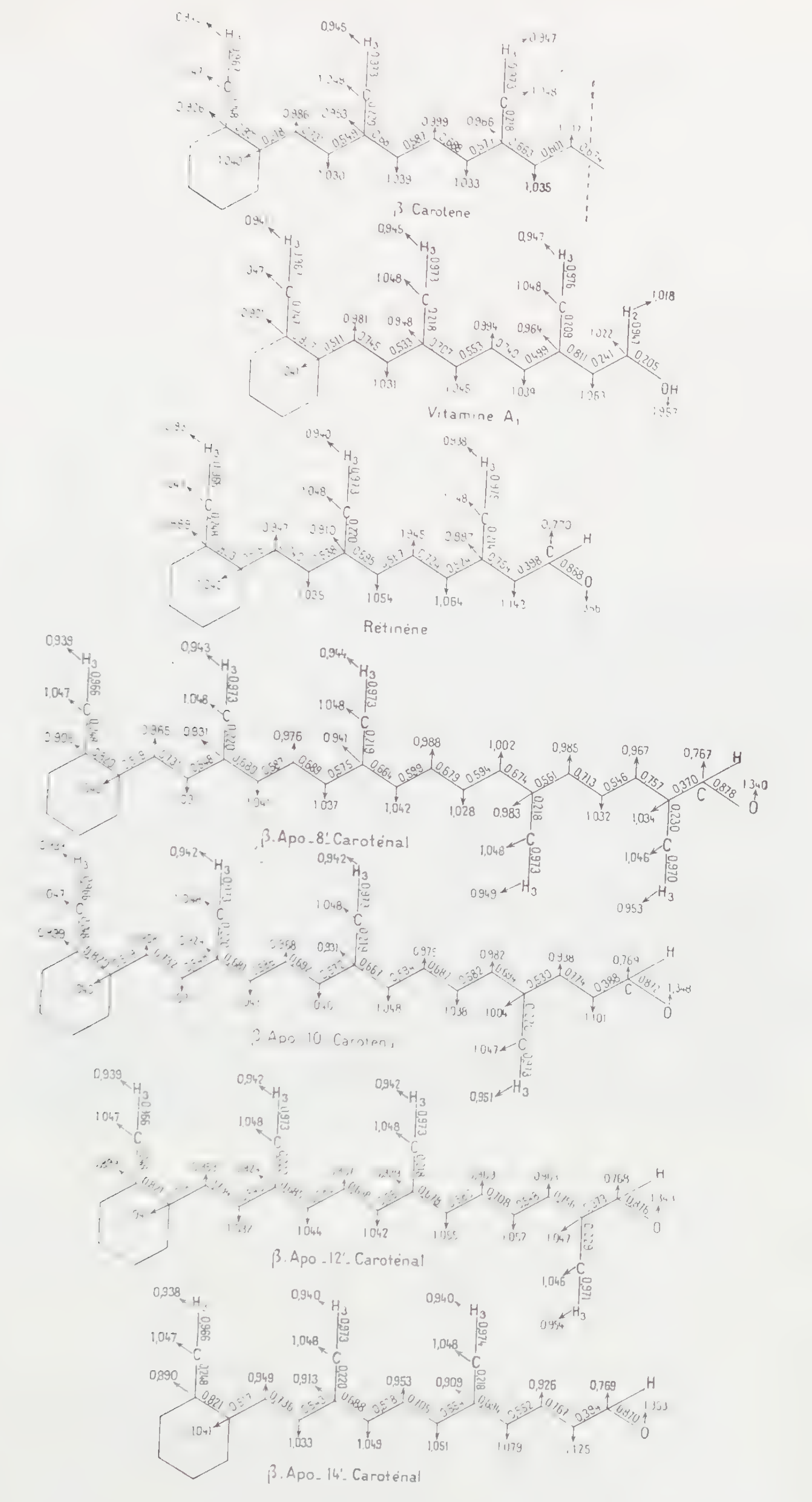
Indices énergétiques (en β).

Substance.	Énergie de la plus haute orbitale occupée.	Énergie de la plus basse. orbitale libre.	Énergie de résonance.
β-carotène	0,079	—0,183	6,280
Vitamine A_1	0,231	—0,309	2,891
Rétinène$_1$	0,284	—0,255	2,938
β-apo- 8'-carotenal	0,132	—0,174	5,408
» 10' »	0,163	—0,184	4,712
» 12' »	0,186	—0,206	4,170
» 14' »	0,240	—0,222	3,478

L'ensemble de ces résultats indique en particulier que :

1° Toutes les molécules considérées sont à la fois bons donneurs et bons accepteurs d'électrons, le β-carotène étant un donneur exceptionnellement bon. Cette propriété est à mettre en rapport avec l'aptitude particulière qu'ont les caroténoïdes de former des complexes qui peuvent jouer un rôle important dans certains processus biologiques, comme la photosynthèse [6] par exemple.

2° La structure électronique du β-carotène milite en faveur des théories qui postulent une attaque terminale sur la liaison 7-8 lors de la transformation de cette molécule en vitamine A dans l'organisme [7] : de toutes les liaisons de la chaîne polyénique, cette liaison a le plus grand indice mobile; d'autre part le carbone 7 a une valence libre [8] nettement plus élevée que tous les autres carbones de la molécule, ce qui indique une aptitude réactionnelle particulière. Ceci est confirmé par le calcul des énergies de polarisation nucléophile, électrophile et radicalaire des différentes positions du β-carotène qui montrent que la position 7 est la plus susceptible pour toutes les catégories d'attaque.



Charges électriques (au bout des flèches) et indices de liaison mobile (sur les liaisons).

3° La série des quatre apo-caroténals se divise au point de vue réactivité en deux groupes : l'un comportant les aldéhydes en 8′ et 12′ et l'autre ceux en 10′ et 14′, les deux premières molécules présentant en $\alpha - \beta$ du C=O une réactivité nettement supérieure à celle des deux autres, de sorte que lors d'une transformation « pas-à-pas » du β-carotène en vitamine A passant successivement par ces intermédiaires (ou éventuellement par les acides correspondants), on aurait l'ordre de réactivité

$$\beta\text{-apo-}8'\text{-caroténal} \xrightarrow{\text{difficile}} \beta\text{-apo-}10'\text{-caroténal} \xrightarrow{\text{facile}} \beta\text{-apo-}12'\text{-caroténal} \xrightarrow{\text{difficile}} \beta\text{-apo-}14'\text{-caroténal} \xrightarrow{\text{facile}} \text{rétinène.}$$

Ce schéma est en complet accord avec celui suggéré par Glover et Redfearn ([9]).

Nos calculs ont également porté sur la structure électronique des provitamines A essentielles (α-carotène; analogue en C_{30} du β-carotène; 13, 13′-bisdesméthyl β-carotène; neurosporène; mono-et bisdéhydro- β-carotènes et leurs dérivés), ainsi que de la vitamine A_2 et ses dérivés.

Une discussion détaillée sera donnée dans une publication séparée.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) H. Berthod et A. Pullman, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 808.

(2) R. Hubbard et G. Wald, *J. Gen. Physiol.*, 36, 1952-1953, p. 269.

(3) A. Pullman et B. Pullman, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.* (sous presse).

(4) *Cf.* par exemple : G. Wald et R. Hubbard, *The Enzymes*, P. D. Boyer, H. Lardy et K. Myrbäck, 2e éd., vol. 3, Acad. Press, New-York, 1960, p. 369-386.

(5) B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

(6) J. R. Platt, *Science*, 129, 1959, p. 372.

(7) J. Glover et E. R. Redfearn, *Bioch. J.*, London, 58, XV, 1954.

(8) La valence libre d'un carbone s'obtient en soustrayant d'une constante la somme des indices des liaisons partant de ce carbone.

(9) Cité par J. S. Lowe et R. A. Morton, *Vitamins and Hormones*, 14, 1956, p. 97.

PHARMACOLOGIE. — *Étude pharmacodynamique de l'aubier de* Tilia sylvestris *Desf. Mécanisme de l'effet spasmolytique intestinal.* Note (*) de MM. **Raymond Cahen**, **Claude Hirsch** et **André Pessonnier**, présentée par M. Léon Binet.

L'effet spasmolytique intestinal de l'aubier de tilleul est essentiellement musculotrope et n'est que faiblement neurotrope. Il est également d'origine ganglioplégique.

Le nébulisat d'aubier de *Tilia sylvestris* Desf. relâche le spasme de l'intestin provoqué par le chlorure de baryum ([1]). Nous avons recherché si cet effet, d'une part, s'observe vis-à-vis d'un autre poison musculotrope, d'autre part, s'il s'exerce également vis-à-vis de poisons neurotropes et ganglionnaires.

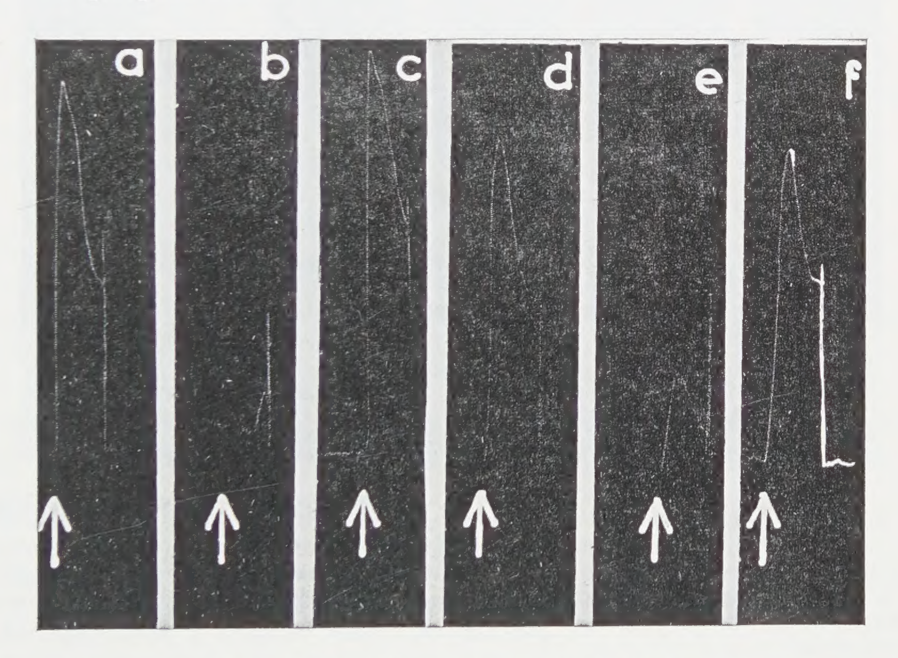


Fig. 1. — Effet ganglioplégique du nébulisat d'aubier de tilleul.

↑ DMPP : 3 μg/ml; *a*. DMPP seul; *b*. DMPP précédé 5 mn auparavant par l'addition de 3 mg/ml (soit concentration 3.10^{-3}) de nébulisat; *c*. DMPP seul après 6 mn; *d*. DMPP seul; *e*. DMPP précédé 5 mn auparavant par l'addition de 3 μg/ml (soit concentration 3.10^{-6}) d'hexaméthonium hydraté; *f*. DMPP après 6 mn de repos.

1. *Effet musculotrope.* — L'effet spasmolytique musculotrope a été confirmé en utilisant l'histamine dont l'effet s'exerce exclusivement sur la fibre musculaire lisse ([2]). Douze essais ont été réalisés sur le duodénum de lapin isolé enregistré par la technique de Magnus ([3]), dans du milieu de Tyrode maintenu à + 37°. Le nébulisat d'aubier de tilleul administré 1 mn auparavant diminue le spasme produit par le chlorhydrate d'histamine (50 μg/ml). L'effet du nébulisat d'aubier de tilleul est proportionnel à la

concentration dans le milieu de Tyrode croissant entre 0,25 et $1,66.10^{-3}$; l'effet est réversible par lavage.

2. *Effet ganglioplégique.* — Selon Feldberg ([2]) l'action du baryum sur la préparation intestinale est, partiellement, d'origine ganglionnaire. On peut donc se demander si l'effet inhibiteur du nébulisat d'aubier de tilleul vis-à-vis du spasme barytique observé précédemment ([1]) n'est pas dû, en partie, à une paralysie des ganglions du plexus myentérique. La possibilité d'utiliser un échantillon d'iodure de 1.1-diméthyl-4-phénylpipérazinium (DMPP), poison purement excito-ganglionnaire ([4]), ([5]), a permis de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse.

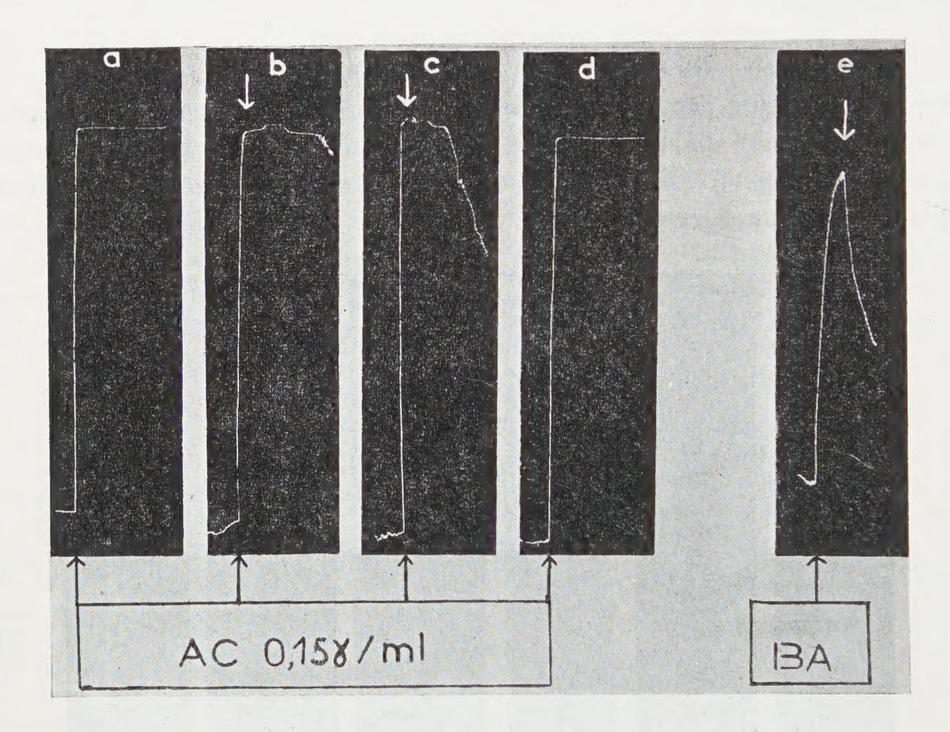


Fig. 2. — Effet spasmolytique neurotrope du nébulisat d'aubier de tilleul.
↑ AC, acétylcholine 0,15 μg/ml; *a.* acétylcholine seule; *b.* acétylcholine suivie de ↓ 4 mg/ml (soit concentration 4.10^{-3}) nébulisat d'aubier de tilleul; *c.* acétylcholine suivie de ↓ 17 mg/ml (soit concentration $1,7.10^{-2}$) nébulisat; *d.* acétylcholine seule; *e.* BA, chlorure de baryum 10^{-4} suivi de ↓ 1,7 mg/ml (soit concentration $1,7.10^{-3}$) de nébulisat.

Sur l'iléon de cobaye maintenu en survie à + 36° dans du milieu de Tyrode traversé par un courant de carbogène, on a suivi, avec des modifications de détail, la technique de Fakstorp et Pedersen ([6]). Dans sept essais, l'effet contracturant de DMPP (1,5 à 7 μg/ml de milieu de Tyrode) est totalement empêché si 5 mn auparavant on ajoute à l'organe isolé le nébulisat d'aubier de tilleul à des concentrations variant de 2 à 5.10^{-3}. Dans sept autres essais, l'effet contracturant du DMPP est diminué de 50 %, par addition de nébulisat d'aubier à des concentrations

de 2 à 4.10^{-6}. Cet effet étant réversible par lavage, il a été possible sur quatre organes d'étudier comparativement sur la même préparation, l'effet ganglioplégique de l'hexaméthonium; celui-ci, à la concentration de 3.10^{-3}, exerce la même diminution de la contraction provoquée par DMPP (*fig.* 1).

3. *Effet neurotrope.* — Il est significatif de constater que le nébulisat d'aubier de tilleul exerce un effet spasmolytique neurotrope mais à un degré infiniment moindre que l'effet musculotrope. Neuf essais ont été effectués sur le duodénum de rat mis en survie dans du Locke maintenu à + 32° (7). Le spasme produit par l'acétylcholine (0,15 μg/ml) n'est diminué que de 45 %, en moyenne, par addition de nébulisat d'aubier de tilleul, même à la concentration de $1,7.10^{-2}$; le spasme acétylcholinique n'est relâché que de 22 % en moyenne à la concentration de $8,5.10^{-3}$. Sur le même organe, le même effet antispasmodique musculotrope (diminution de 50 % du spasme barytique) du nébulisat d'aubier de tilleul s'observe à la concentration de $1,7.10^{-3}$ (*fig.* 2); la diminution du spasme histaminique s'exerce à la concentration de $1,7.10^{-3}$.

Conclusion. — L'effet spasmolytique intestinal du nébulisat d'aubier de tilleul est essentiellement musculotrope. L'antagonisme vis-à-vis du chlorure de baryum et de l'histamine s'observe à des doses 10 fois plus faibles que vis-à-vis de l'acétylcholine.

Le nébulisat d'aubier de tilleul exerce également un effet ganglioplégique sur l'iléon de cobaye soumis à l'action excitoganglionnaire de l'iodure de 1.1-diméthyl-4-phénylpipérazinium. Cet effet ganglioplégique expliquerait partiellement l'inhibition du spasme barytique par l'aubier de tilleul.

On peut supposer que l'effet du nébulisat d'aubier de tilleul s'exerce essentiellement sur la fibre lisse et non sur les terminaisons nerveuses de la paroi intestinale; son action s'accompagne d'une paralysie des ganglions du plexus myentérique.

(*) Séance du 26 septembre 1960.

(1) R. Cahen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3743.
(2) W. Feldberg, *J. Physiol.*, 113, 1951, p. 483.
(3) R. Magnus, *Arch. Ges. Physiol.*, 102, 1904, p. 123.
(4) G. Chen, R. Portman et A. Wickel, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 103, 1951, p. 330.
(5) R. Cahen et K. Tvede, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 105, 1952, p. 166.
(6) J. Fakstorp et J. Pedersen, *Acta Pharmacol. et toxicol.*, 10, 1954, p. 7.
(7) Jeanne Lévy, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 374.

(*Centre de Recherches*, 1, *rue Georges-Médéric, Maisons-Alfort, Seine.*)

La séance est levée à 15 h. 45 m.

R. C.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 25 juillet 1960.)

Note présentée le 18 juillet 1960, de M. *Roger Buis*, Influence, chez les arbres, de l'âge des blessures sur leur cicatrisation :

Page 579, 6e ligne, *au lieu de* mesures, *lire* blessures.
» » 36e ligne, *au lieu de* b_y/x, *lire* $b_{y/x}$.